



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Baltų tekstūrinių dažų gamyba naudojant silikatines atliekas

Baigiamasis magistro projektas

Paulius Makčinskas

Projekto autorius

Doc. Dr. Zenonas Valančius

Vadovas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Baltų tekstūrinių dažų gamyba naudojant silikatinės atliekas

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Paulius Makčinskas

Projekto autorius

Doc. Dr. Zenonas Valančius

Vadovas

Doc. Dr. Joana Bendoraitienė

Recenzentė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Paulius Makčinskas

Baltų tekstūrinių dažų gamyba naudojant silikatinės atliekas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Pauliaus Makčinsko, baigiamasis projektas tema „Baltų tekstūrinių dažų gamyba naudojant silikatinės atliekas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

Suderinta:
Silikatų technologijos katedros vedėjas
prof. dr. R. Šiaučiūnas

Dekano potvarkiu Nr. ST18-F-02-03
2020 m. balandžio 22 d.

2020 m. balandžio mėn. 20 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema	Baltų tekstūrinių dažų gamyba naudojant silikatinės atliekas	
Darbo tikslas ir uždaviniai	<p>Išnagrinėti vandens pagrindu gaminamų silikatinų dažų gamybos ypatumus ir pasigaminti gamybinės sudėties silikatinis dažus. Nustatyti pradinių žaliavų savybes, jas įvertinti pagal dažų gamintojų sertifikatus.</p> <p>Keičiant titano oksidą fosfogipsu, įvertinti gautų dažų fizikines ir mechanines savybes.</p> <p>Pateikti pasiūlymus ir rekomendacijas tokių dažų gamybai. Parengti principinę technologinę dažų gamybos schemą.</p>	
Reikalavimai ir sąlygos	<p>Turi būti visi privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2019 m. kovo 28 d. potvarkiu Nr. V25-02-02 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.</p>	
Vadovas	Doc. Dr. Zenonas Valančius (vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)	2020 02 15 (data)
Užduotį gavau:	Paulius Makčinskas (studento vardas, pavardė) Parašas	2020 02 15 data

Makčinskas, Paulius. Baltų tekstūrinių dažų gamyba naudojant silikatinės atliekas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Zenonas Valančius; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija

Reikšminiai žodžiai: Balti dažai, tekstūriniai dažai, vandens pagrindo dažai, fosfogipsas, kalkės .

Kaunas, 2020. 53 p.

Santrauka

Dažai plačiai naudojami įvairių objektų spalvinimui ar paviršiaus pigmentuotam padengimui siekiant dekoratyvinio ar apsauginio efekto. Dažų yra labai daug rūšių, kokius panaudoti sprendžiama pagal objekto paskirtį ir naudojimo būdą. Baltų silikatinė vandeninių dažų gamyboje kaip baltinantinis agentas yra naudojamas titano oksidas, kurio vertė bendroje dažų savikainoje yra didžiausia. Todėl yra tikslas ieškoti būdu, kurio bent dalį būtų galima pakeisti pigesniais komponentais ar net gamybos atliekomis.

Viena iš tokių atliekų galėtų būti AB „Lifosa“ susidarantis fosfogipsas, kalcio sulfatas, kuris vizualiai yra labai baltas. Fosfogipsą, kaip baltą užpildą, buvo bandyta naudoti ir gumos gamyboje, gauti rezultatai baltumo lygmeniu buvo teigiami.

Kėdainių rajone esančioje gamykloje AB „Lifosa“ per metus susidaro apie 2 milijonus tonų fosfogipso – cheminėmis priemonėmis užterštos atliekos, kurios teršia aplinką bei daro jai neigiamą poveikį. Šie ekologiniai veiksniai skatina mokslininkus tirti kaip perdirbti bei panaudoti fosfogipsą. Šio darbo tikslas pagaminti baltus, tekstūrinius, vandens pagrindo dažus naudojant silikatinę atlieką – fosfogipsą, kurie savo kokybe atitiktų pramonėje gaminamus dažus. Atlikus pirminius tyrimus paaiškėjo, kad fosfogipsas tinkamas tik kaip dažų užpildas. Tyrimo metu buvo gauti kokybiški, dažų reglamentus atitinkantys dažai.

Makčinskas, Paulius. Production of White Textured Paints Using Silicate Waste. Master's Studies / supervisor assoc. prof. dr. Zenonas Valančius; Faculty of chemical technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: white paints, textured paints, water-based paints, phosphogypsum, lime).

Kaunas, 2020. 53 p.

Summary

The paint is widely used for coloring various objects or for pigmented coating of the surface for a decorative or protective effect. There are many types of paint, the use of which is decided according to the purpose and use of the object. Titanium oxide is used as a bleaching agent in the production of white silicate water-based paints, which has the highest value in the total cost of the paint. The aim is therefore to look for a way in which at least part of it can be replaced by cheaper components or even production waste.

One such waste could be the phosphogypsum formed by AB „Lifosa“, calcium sulphate, which is visually very white. Phosphogypsum as a white filler was also tested in rubber production, with positive results at the white level.

AB „Lifosa“ generates about 2 million tons of phosphogypsum - chemically contaminated waste, which pollutes the environment and has a negative impact on it. These ecological factors encourage scientists to study how to recycle and use phosphogypsum. The aim of this work is to produce white, textured, water-based paints using silicate waste - phosphogypsum, which would correspond in quality to industrial paints. Preliminary studies have shown that phosphogypsum is only suitable as a dye filler. The study produced high-quality paints that complied with paint regulations.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Įvadas.....	10
1. Literatūros apžvalga	11
1.1. Dažų klasifikacija	11
1.2. Dažų sudėtis.....	12
1.3. Dažų savybės	15
1.4. Kalkiniai dažai.....	16
1.5. Fosfogipsas, cheminės ir fizikinės jo savybės.....	17
1.6. Fosfogipso poveikis aplinkai bei ekologinės problemos.....	18
1.7. Fosfogipso panaudojimo sritys.....	19
1.8. Literatūros apibendrinimas	20
2. Tiriamoji dalis.....	21
2.1. Naudotos medžiagos.....	21
2.2. Tyrimų metodika	22
2.3. Rezultatai ir jų aptarimas.....	25
2.3.1. Dihidračio fosfogipso analizė.....	25
2.3.2. Dažų gamyba fosfogipsą naudojant kaip pigmentą bei užpildą	26
2.3.3. Dažų gamyboje galimi naudoti konservantai	34
2.4. Dažų gamyba naudojant fosfogipsą ir 5 % CaO mišinį kaip užpildą.....	37
2.5. Preliminarus gaminio savikainos skaičiavimas	42
2.6. Gautų dažų trumpas aprašymas	43
3. Rekomendacijos tirtų tekstūrinių dažų gamybai	45
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	47
Išvados	50
Literatūros sąrašas	51

Lentelių sąrašas

2.1 lentelė. Fosfogipso cheminė sudėtis.....	21
2.2 lentelė. Šabloninių dažų sudėtis, % ir g (500 g. dažų gauti).	27
2.3 lentelė. Gaminamų dažų cheminė sudėtis, kuriuose fosfogipsas naudojamas kaip pigmentas arba pigmentas ir užpildas, % ir g (500 g dažų gauti).	27
2.4 lentelė. Gaminamų dažų cheminė sudėtis, kuriuose fosfogipsas naudojamas kaip užpildas, % ir g (500 g dažų gauti).	28
2.5 lentelė. pH tyrimo duomenys.	28
2.6 lentelė. Cie L* a* b* spalvos rodikliai.....	29
2.7 lentelė. Matiškumo rodikliai.	29
2.8 lentelė. Baltumo laipsnis.	30
2.9 lentelė. Dažų dengiamumas.	31
2.10 lentelė. Dažų atsparumas šlapiam valymui.	31
2.11 lentelė. Dažų atsparumas šlapiam valymui (iki kol pilnai nusitrints dažų sluoksnis).	32
2.12 lentelė. Dažų džiuvimo trukmė.	32
2.13 lentelė. Dažų klampa.	33
2.14 lentelė. Dažų tankis.	33
2.15 lentelė. Dažų mišiniai su skirtingais kiekiais KOH % ir g (500 g dažų gauti).	35
2.16 lentelė. pH rodikliai.....	36
2.17 lentelė. Dažų cheminė sudėtis su priedu CaO % ir g (500 g dažų gauti).	36
2.18 lentelė. pH rodikliai.....	37
2.19 lentelė. Spalvos rodikliai CIE lab sistemoje.	37
2.20 lentelė. Matiškumo rodikliai.	38
2.21 lentelė. Baltumo laipsnis.	38
2.22 lentelė. Dažų dengiamumas.	38
2.23 lentelė. Dažų atsparumas šlapiam valymui.	39
2.24 lentelė. Dažų atsparumas šlapiam valymui iki kol pilnai nusitrints dažų sluoksnis	39
2.25 lentelė. Dažų džiuvimo trukmė.	40
2.26 lentelė. Dažų klampa.	41
2.27 lentelė. Dažų tankis.	42
2.28 lentelė. Užpildų ir pigmentų kainos.	42
2.29 lentelė. 100 kg dažų pagaminti reikalingi reagentų kiekiai kilogramais.	43
4.1 lentelė. TiO ₂ klasifikacija ir ženklėjimas.	47
4.2 lentelė. CaO klasifikacija ir ženklėjimas.	48
4.3 lentelė. KOH klasifikacija ir ženklėjimas.	48

Paveikslų sąrašas

1.1.pav. Dažų dangos savybių priklausomybė nuo tūrinio pigmento kiekio ϕ : 1 – garų ir dujų pralaidumas, 2– blizgesys, 3 – tempimo stipris.....	15
1.2 pav. Titano dioksido dengiamumo priklausomybė nuo pigmento tūrinio kiekio dangoje.....	16
2.1 pav. BYK – GARDNER GmbH D –82538 GERETSRIED prietaisas.....	23
2.2 pav. CIE L* a* b* sistema	23
2.3 pav. Dihidračio fosfogipso rentgeno spinduliuotės difrakcinė kreivė: D – CaSO ₄ · 2H ₂ O	26
2.4 pav. Dihidračio fosfogipso terminės analizės kreivės: 1 – TG, 2 – DSK	26
2.5 pav. Pagamintų dažų bandinių rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizės kreivės a) „Daž Šab“, b) „Daž 7-1“ c) „Daž 7-2“ d) „Daž 7-3“ e) „Daž 7-4“ f) „Daž 7-5“. Error! Bookmark not defined. Žymenys: D – dihidratis fosfogipsas CaSO ₄ ·2H ₂ O, T – TiO ₂ , A – akrilinė dispersija, C – Ca(OH) ₂ , O – omyocarbais CaCO ₃ , d – dolomitas CaMg(CO) ₃	Error! Bookmark not defined.
3.1.pav. Principinė tekstūrinių baltų dažų gamybos schema.	45

Įvadas

Temos aktualumas

Dažai plačiai naudojami įvairių objektų spalvinimui ar paviršiaus pigmentuotam padengimui siekiant dekoratyvinio ar apsauginio efekto. Dažų yra labai daug rūšių, kokius panaudoti sprendžiama pagal objekto paskirtį ir naudojimo būdą.

Pastaruosiu metu labai jaučiama didėjanti konkurencija rinkoje. Todėl gamintojai turi ieškoti būdų kaip atpiginti jų gamybą. Atpiginti gamybą praktiškai įmanoma tik parenkant pigesnius pigmentus ar užpildus, nebloginant dažų kokybės.

Baltų silikatinių vandeninių dažų gamyboje kaip baltinantinis agentas yra naudojamas titano oksidas, kurio vertė bendroje dažų savikainoje yra didžiausia. Todėl yra tikslas ieškoti būdu, kurio bent dalį būtų galima pakeisti pigesniais komponentais ar net gamybos atliekomis.

Viena iš tokių atliekų galėtų būti AB „Lifosa“ susidarantis fosfogipsas, kalcio sulfatas, kuris vizualiai yra labai baltas. Fosfogipsą, kaip baltą užpildą, buvo bandyta naudoti ir gumos gamyboje, gauti rezultatai baltumo lygmeniu buvo teigiami.

Literatūroje yra aprašoma ir daugiau dažų pramonėje naudojamų medžiagų, kurių savybės leistų jas naudoti kaip baltalus. Pavyzdžiui dažų pramonėje kaip baltos spalvos pigmentas naudojamas ir marmuras, kuris dažams kartu suteikia ir tekstūrą.

Šiame darbe siekiama išsiaiškinti ar galima dalinai arba visiškai tam tikrus dažų priedus pakeisti fosfogipsu. Naudojant fosforo rūgšties gamybos atlieką, pavyktų sumažinti dažų gamybos kaštus.

Darbo tikslas – pagaminti baltus vandens pagrindu tekstūrinius silikatinius dažus naudojant fosforo rūgšties gamybos atlieką fosfogipsą nepabloginant šių dažų savybių.

Uždaviniai:

1. Išnagrinėti vandens pagrindu gaminamų silikatinių dažų gamybos ypatumus ir pasigaminti gamybinės sudėties silikatinius dažus.
2. Nustatyti pradinių žaliavų savybes, jas įvertinti pagal dažų gamintojų sertifikatus.
3. Keičiant titano oksidą fosfogipsu, įvertinti gautų dažų fizikines ir mechanines savybes.
4. Pateikti pasiūlymus ir rekomendacijas tokių dažų gamybai. Parengti principinę technologinę dažų gamybos schemą.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Dažų klasifikacija

Dažai klasifikuojami pagal fizines ir funkcines savybes. Pagal fizines savybes dažai yra klasifikuojami į šias grupes:

1. Tirpiklio pagrindo dažai. Juose yra iki 80 % lakiųjų dalelių, rišiklių pigmentų ir kt. priedų, kurie yra išsiskleidę organiniame tirpiklyje. Tirpiklio pagrindo dažai džiūsta labai greitai, ir šiems dažams galima naudoti daugelį rišiklių. Pagrindiniai šių dažų trūkumai, kad jie yra labai degūs ir toksiški [1].
2. Vandens pagrindo dažai. Juose vanduo naudojamas kaip tirpiklis, šie dažai yra netoksiški ir nedegūs. Ir pasižymi labai ilgu džiūvimo laiku dėl lėto vandens garavimo iš jų. Vandenuose dažuose, kurių pagrindiniai komponentai yra vandenyje tirpūs rišikliai, kurie yra mažos molekulinės masės polimerai, geba pasiskirstyti vandenyje vienodai, kas sudaro vienfazį tirpalą. Vandenyje tirpius rišiklius sudaro iki 15 % organinių tirpiklių, turinčių deguonies (alkoholis, glikolio eteris ir kiti) [1].
3. Mažai lakūs dažai – juose yra daugiau negu 80 % kietųjų dalelių, tokių kaip pigmentų, ištirpusių organiniame tirpiklyje.
4. Miltelinės dangos yra gaunamos iš miltelių pavidalo dervos, dalelės yra pritraukiamos pire elektrostatinio paviršiaus. Jokie tirpikliai nėra naudojami šiame procese, todėl šie dažai pasižymi maža tarša. Vienintelis šių dažų trūkumas yra didelė technologinių įrenginių kaina.
5. Spinduliuote kietinami dažai. Šie dažai yra polimerų, monomerų ir kitų priedų mišinys, kuris yra džiovinamas paviršių veikiant ultravioletine spinduliuote. Šių dažų paviršius džiūsta itin greitai, nes neturi jokių tirpiklių. Pagrindinis šių dažų minusas – didelė gamybos ir medžiagų kaina [1, 2].

Pagal funkcijas dažai klasifikuojami į šias grupes:

1. Dažai – spalvotas nepermatomas apsauginis sluoksnis
2. Lakas – permatomas arba pusiau permatomas apsauginis sluoksnis. Jie gaminami iš rišiklių, tirpiklių, ir kitų priedų. Kai kuriuose lakuose yra nedidelis kiekis pigmento.
3. Emalis – kieta apsauginė danga su blizgiu paviršiumi.
4. Gruntas – tai yra pirmas sluoksnis, kuriuo padengiamas paviršius siekiant pagerinti sukibimą tarp dažų ir dažomo paviršiaus. Gruntai gali būti pagaminti suteikiant papildomą apsaugą dažomam paviršiui, pvz. antirūdijimo gruntas metaliniams paviršiams [1, 3].

Silikatiniai dažai

Silikatiniai dažai yra alternatyva kitų rūšių dažams, nes juose yra mažas kiekis tirpiklių ir jie gali būti tiesiogiai naudojami ant betono, akmens, tinko. Šie dažai yra naudojami ant paviršių, kurie nėra specialiai apdoroti, padengti gruntu prieš dažymą. Silikatiniai dažai turi daug privalumų, tokių kaip – bekvapiai, netoksiški, pralaidūs garams, natūraliai atsparūs grybeliams ir pelėsiams, nedegūs, turi didelį spalvų spektrą, atspindi šviesą ir yra atsparūs rūgštiniams lietums. Šie dažai negali trupėti, suglebti ar pradėti lydytis, šie dažai neįgauna papildomų defektų (tokių kaip įtrūkimai, suskilimai, netrupa, neatsilupinėja nuo dažomų paviršių). Juose gali atsirasti defektų, kuomet yra pažeidžiamas pagrindas ant kurio paviršiaus buvo užtepti dažai. Nors šie silikatiniai dažai yra brangūs, jų patvarumas aplinkos poveikiams atperka šį trūkumą [2].

1.2. Dažų sudėtis

Dažai gali būti skysčiai arba milteliai, kurie yra naudojami padengti paviršiams, kad apsaugotų dangą arba ją dekoruotų. Apsauginės funkcijos: apsauga nuo korozijos, atsparumas ugniai, atsparumas grybeliui, dalinė apsauga nuo radiacijos. Paviršiaus trinties sumažinimas, atspindžio kontroliavimas, apsauginis sluoksnis nuo elektros krūvio yra tos savybės, kuriomis pasižymi dažai. Pagrindinės sudedamosios dalys yra pigmentai, užpildai, plėvėdariai, tirpikliai ir kiti priedai. Lakai turi tokią pačią sudėtį kaip ir dažai, tik tiek, kad lakuose nėra pigmentų, kas daro juos permatomus [3, 4].

Pigmentai

Pigmentai yra smulkūs milteliai kurie dažams suteikia spalvą. Tai kieti gruntų, emalių, dažų glaistų ir miltelinių kompozitų komponentai. Jie taipogi suteikia dažams matiškumą, dengiamumą. Sąveikaujant pigmentams su organiniais plėvėdariais, susidaro struktūrinis tinklas, kuris suteikia dažams ilgaamžiškumą, stiprumą. Pigmentai yra žvyneliniai arba adatiniai užpildai, kurie armuoja plėvelę, pagerina dažų atsparumą atmosferiniams veiksniams. Šios pigmentų savybės padeda padengti bei paslėpti norimus paviršius [2]. Taipogi pigmentai pasižymi ribotu tirpumu vandenyje ir tirpikliuose. Nuo pigmentų priklauso dažų spalvos ilgaamžiškumas. Gaminant dažus pigmentai turi būti gerai įmaišyti į mišinį kartu su rišikliu. To pasekoje gaunami dažai, kurie gerai sukimba su dažomu paviršiumi. Priklausomai nuo pigmentų koncentracijos ir jų dalelių dydžio dažai gali būti klasifikuojami į: blizgius–15–20 %, pusiau blizgius 20–40 %, matinius 40–45 % pigmento koncentracija dažų mišinyje. Pigmentai taipogi turi būti nepermatomi. Jeigu pigmentas yra permatomas, jis yra naudojamas gruntavimo medžiagoms pagaminti [5].

Pramonėje kaip baltas pigmentas dažniausiai yra naudojamas Titano dioksidas, kuris gali būti naudojamas su cinko oksidu. Kiti balti pigmentai yra sudaryti iš balto švino, litopono (kuris yra cinko oksido ir bario sulfato mišinys) ir stibio trioksido [4, 6, 7].

Pigmentų klasifikacija

Pagal spalvą pigmentai skirstomi į achromatinius (juodi, balti, pilki) ir chromatinius (spalvotieji).

Pagal prigimtį pigmentai skirstomi į gamtinius ir sintetinius.

Pagal savybes jie būna skirstomi į apsauginius, apsauginius – dekoratyvinius, dekoratyvinius, specialios paskirties.

Pagal cheminę sudėtį pigmentai gali būti organiniai ir neorganiniai. O neorganiniai pigmentai dar skirstomi į druskas, oksidus ir metalus.

Organiniai pigmentai pasižymi tikrai dekoratyvinėmis savybėmis, todėl pramonėje dažniausiai naudojami neorganiniai pigmentai [2, 3, 4].

Pigmentai pasirenkami atsižvelgiant į jų savybes

Fizikinės savybės – lūžio rodiklis, kristalinė struktūra, spalva, kietumas, tankis, dalelių metmenys bei forma [3].

Cheminės savybės – pH, atsparumas cheminiams reagentams bei vandeniui, cheminis aktyvumas, rūgštinės ir bazinės savybės [3].

Technologinės savybės – nudažymo intensyvumas, dengiamumas, disperguojamumas, atsparumas atmosferos poveikiui, struktūravimo geba, suderinamumas su kitais mišinio komponentais [3, 7, 8].

Pigmentų atsparumas šviesai

Atsparumas šviesai – tai pigmentinės medžiagos atsparumas nepakeisti spalvos veikiant ją spinduliuote. Daugelis pigmentų (organinių ir neorganinių) yra atsparūs spinduliuotei. Tačiau kai kurie pigmentai geba grįžtamai (fototropiškai) arba negrįžtamai pakeisti spalvos toną, pakeisti savo cheminę struktūrą. Fototropijos efektas būdingas litoponui ($\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$) ir titano dioksidui. Išblunka geležies smaragdas ir švino kronai [8].

Fotocheminiai procesai pigmente arba sistemoje intensyviausiai vyksta dėl ultravioletinės spinduliuotės. Kai kurie pigmentai veikiami spinduliuotės pagreitina plėvėdario destrukcijos procesus. Ši savybė vadinama fotocheminiu pigmento aktyvumu. Norint sumažinti šį aktyvumą, pigmentų paviršiai apdorojami sunkiųjų metalų (Ca, Al, Mg) druskomis ir oksidais. Pridėjus šių medžiagų sumažinamas fotocheminis pigmento aktyvumas, nes šiose druskose ar oksiduose yra nedidelis elektroninių virsmų intensyvumas [8].

Tirpikliai

Tirpiklio pagrindu kuriami dažai statybų rinkoje dominavo iki 1970 m. Pirmieji vandeninio lateksinio tipo dažai buvo pristatyti 1957 m. lauko paviršių dažymui. Dėl tirpiklio pagrindo dažų pavojaus periferinei ir centrinei nervų sistemai jie palaipsniui pradėti keisti vandens pagrindo dažais. Tačiau ne visuomet tai galima padaryti. Pavyzdžiui drėgnoje aplinkoje, nes iš vandens pagrindo dažų sunkiai pasišalina vanduo, ko pasekoje dažai nedžiūsta ir neįgauna reikiamų dažams savybių. Per paskutinius 10 metų vandens pagrindo dažai sudarė daugiau negu 90% Skandinavijoje naudojamų dažų. 1992 m. tirpiklio pagrindo dažai buvo naudojami tik 4% visų namų dažytojų Švedijoje. Tirpiklio pagrindo dažus sudaro apie 50 % organinių tirpiklių. Pagal paviršiaus dažymo būdą yra naudojami skirtingi tirpiklio kiekiai dažų mišinyje, priklausomai nuo to, koku būdu yra dažoma (tepimu, purškimu, liejimu). Tirpikliai dažų mišiniam yra parenkami pagal tirpumo savybes, garavimą ir tinkamumą dažomam paviršiui. Vandeniniuose dažuose jų pagrindą sudaro sintetinių polimerų dispersija. Poliakrilato dispersija (Akrilas) yra labiausiai paplitusi vandeninio pagrindo dažų dispersija. Dažniausiai tokio pagrindo dažai yra akrilo latekso, lateksinė emalė, latekso gruntas, latekso sieniniai, atsparūs vandeniui dažai. Vandens pagrindo dažus gali sudaryti vandenyje tirpstančios alkidinės dervos, ir poliakrilato, ir poliretano mišiniai. Nors vanduo yra pagrindinis tirpiklis šiuose dažuose, sudarantis apie 30 – 85 % visų žaliavų kiekio, apie 10% sudaro organiniai tirpikliai, kurie gerina dažų plėvelės susidarymą [4, 9].

Plėvėdariai

Dervos arba rišikliai yra plėvelės formuojantys priedai dažuose. Derva sukietėja ir palaiko pigmentus pririštus ir visam laikui padengia dažomą paviršių bei išlaiko struktūrą. Rišikliai suteikia dažams tokias savybes kaip kietumas, lankstumas, tamprumas, džiūvimo laikas bei kietumas [2].

Dažniausiai naudojami rišikliai dažuose yra šie: natūraliai džiūstantys aliejai, tokie kaip Dammaro derva, Japonijos lakas, ir Šelakas yra puikūs žaliavos gaminti dažus. Jie greitai džiūsta, tačiau susiformavusi plėvelė yra trapi [2].

Kopalis yra iškastinė derva, kuri gali būti naudojama dažuose, kiti natūralūs aliejai, tokie kaip sėmenų aliejus, perilės, volfano, pušies, talio, sojų pupelių bei ricinos aliejai yra naudojami dažuose. Nuo devinto dešimtmečio sintetinės alkinės dervos plačiai pakeitė natūraliai džiūstančius aliejus [2].

Plevėdarių vandeninės polimerų dispersijos

Vandeninės polimerų dispersijos skirstomo į hidrofobines, kurios nesimaišo su vandeniu tirpale. Hidrofobinems plėvėdariams reikalingi emulsikliai (paviršiaus aktyvumo medžiagos), kad su vandeniu sudarytu stabilius agregatus. Plėvelės yra formuojamos išgarinant vandenį iš dispersijos ir vykstant koalescencijai bei dalelių koaguliacijai. Vandens dispersiniams dažams, kurie skirti vidaus dažymui yra naudojamos tokios dispersijos, kurių minimali plėvelės temperatūra yra $\leq 5^{\circ}\text{C}$. Hidrofilines vandens dispersijos yra termiškai patvarūs polimerų tirpalai. Hidrofiliniams plėvėdariams gauti yra naudojami vandeniui giminigi polimerai. Jų giminingumas vandeniui priklauso nuo jų struktūroje esančių joninių arba nejoninių grupių ($-\text{OH}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{COOH}-$, $-\text{COONa}-$ ir kt.). Norint šias dispersijas pritaikyti kažkuriam tipui, vadovaujamosi pagrindiniu kriterijumi – tarpfazinės paviršiaus įtempties dydis [8, 9].

Akrilinė derva

Akrilo derva naudojama latekso dažuose. Latekso rišikliai yra kopolimerai, kuriuos sudaro nuo dviejų iki penkių monomerų, pvz. butilo akrilatas, akrilo rūgštis, stirenas. Lateksai yra gaminami iš vandenyje lašeliais išskaidytų paskleistų polimerizuotų monomerų emulsijos. Polimerizacija vyksta šiuose lašeliuose naudojant benzoilo peroksidą. Lateksuose gali būti nedideli kiekiai amonio, apie 0,03%, formaldehido 0,06% nuo viso medžagos kiekio arba kitų biocidų, (pavyzdžiui izotiazolino mišinių), paviršiaus aktyviųjų medžiagų ir polimerizacijos inhibitorių, (pvz. p–metoksifenolis arba hidrochinonas). Industriniai akrilo dažai gali turėti polifunkcinių akrilų, tokių kaip trimetilolpropano triakrilatas, pentaeritritolio akrilatas, heksandiolio akrilatas ir fotoiniciatorių, pavyzdžiui benzofononai. Funkciniai akrilatai gali būti jungiami su aziridinu. Polifunkciniai aziridino kiekiai, kurie yra komerciškai prieinami bei susintetinami iš pvz. etilenimino arba propileneimino junginio kartu su trimetilolpropano triakrilatu arba pentaeritritolio akrilatu. Polimerų grandinių jungimasis yra savaimė atsitinkanti reakcija. Karštis arba UV spinduliuotė gali būti naudojama katalizuoti reakciją, ko pasekoje greičiau išdžiūsta dažai [4, 10].

Dažų priedai

Priedai dažuose naudojami mažais kiekiais norint pagerinti dažų savybes. Antiputokšliai neleidžia formotis putoms gamybos ir dažymo metu. Tirštikliai, tokie kaip poliamidai, yra dedami į aliejaus pagrindo dažus. Vandens pagrindo dažams yra naudojama celiulioziniai tirštikliai, kurie suteikia dažams tinkamą klampumą [3, 4].

1.3. Dažų savybės

Nuo 1940 m. dažų gamyba labai pasikeitė. Šiais laikais dažai ir lakai yra sudėtingi keletos komponentų mišiniai. Šių dažų kompozicija turi atitikti specialius naudojimo, sveikatos ir saugos reikalavimus. Dažuose susiformuoja aglomeratai ir agregatai, oligomerų ir polimerų supermolekulinės struktūros paviršinio aktyvumo medžiagų micelės. Dažuose pasireiškia, kaip ir kiekviename heterogeninėje dispersinėje sistemoje intrafazinė bei tarpfazinė sąveika [2].

Plėvėdarius absorbuojant užpildus ir pigmentus, susiformuoja pribio tarpfaziniai sluoksniai. Toje pačioje dispersijoje esantys pigmentai absorbuoti plėvėdariu ir plėvėdario dispersinėje terpėje, kurie neapsorbavo pigmento ar užpildo skiriasi savo savybėmis bei struktūra. Pigmento, užpildo ir plėvėdario santykis mišinyje lemia dažų savybes. Dažų dangose į plėvėdario fazę yra įsiterpę atskiros pigmentų ar užpildų dalelės ar agregatai. Užpildų ir pigmentų santykis dažuose svyruoja nuo 10% iki 80%, priklausomai kokiai paskirčiai reikalingi dažai, plėvėdarių ir pigmento savybių. Skirtingų pigmentų tankiai skiriasi, pavyzdžiui titano dioksido tankis 4200 kg/m³, techninės anglies ir organinių pigmentų 1600–2000 kg/m³, švino suriko 9000 kg/m³. Dėl skirtingų tankių reikalinga apskaičiuoti tūrinį užpildymo laipsnį. Šis tūrinis pigmento kiekis φ apskaičiuojamas pagal formulę

$$\varphi = \frac{V_p + V_u}{V_p + V_u + V_{pl}}$$

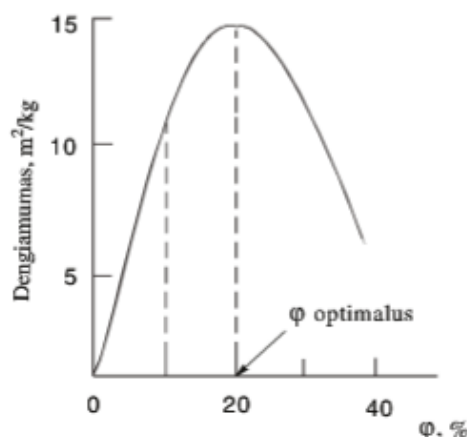
čia V_p, V_u, V_{pl} atitinkamai pigmentų, užpildų, ir plėvėdarių tūris.

Tūriniam pigmento kiekiui viršijus tam tikrą kiekvienam pigmentui skirtingą vertę, labai pakinta tarpfazinių sluoksnių struktūra. Jie gali suirti, suplonėti. Pereinamoji sritis vadinama kritiniu tūriniu pigmento kiekiu φ_k . Struktūrų virsmo srityje labai pakinta reologinės dažų savybės. Dangu blizgumas, tanis, apsauginės ir mechaninės dažų savybės [2].



1.1.pav. Dažų dangos savybių priklausomybė nuo tūrinio pigmento kiekio φ : 1 – garų ir dujų pralaidumas, 2– blizgesys, 3 – tempimo stipris.

Dažuose pigmentų tūrinis kiekis paprastai būna mažesnis negu kritinis pigmentų tūrinis kiekis (emalėse – 60–65% nuo φ_k , gruntuose 75–90%, glaistuose 90–95%)



1.2 pav. Titano dioksido dengiamumo priklausomybė nuo pigmento tūrinio kiekio dangoje.

Kaip matyti iš paveikslo, titano dioksido dengiamumas, kol pasiekiamas 10% tūrinis kiekis, didėja tiesinia linija. Šioje srityje atstumas tarp pigmento dalelių yra dvigubai didesnis negu dalelių spindulys ir kiekviena dalelė savarankiškai išsklaido šviesą. Toliau didinant pigmento kiekį, pigmento dalelės suartėja, ir dėl optinės perdangos dengiamumo didėjimas sulėtėja. Pasiekus 20% tūrinį kiekį (optimalus pigmento kiekis), dengiamumas pradeda mažėti. Taigi per didelis pigmento kiekis (daugiau negu 20%) yra neveiksmingas bei brangina dažų gamybą. Tačiau nuo pigmentų tūrinio kiekio priklauso ir kitos dažų dangos savybės – dažų kietumas, blizgesys, ir kt. Kad šios savybės atitiktų visus reikalavimus, dalis balto pigmento pakeičiama užpildu [2, 10].

Kam reikalinga dažų tekstūra

Kai žmonės kalba apie specialiojo efekto dangas, jie dažnai pagalvoja apie metalines ar perlamutrines dangas. Ypatinga specialiųjų efektų dangų grupė yra ta, kurioje kaip efektas naudojami paviršiaus anomalijos ar dažų defektai, tokie kaip raukšlės, kurios atsiranda dėl pernelyg greito paviršiaus džiūvimo. Specialiai sukurti įtrūkimai naudojami sukurti sendinimo vaizdą. Dengiamasis mišinys, turintis blogas takumo savybes, gali būti naudojamas tekstūriniam dažams gaminti, pvz. odos grūdėtumo dažai, paviršiaus nelygumo. Dėl šių specialiųjų efektų gali būti paslėpti nedideli daikto paviršiaus defektai ir nelygumai. Be to, specialieji efektai gali būti naudojami tenkinant tam tikrus optinius reikalavimus, pvz. suteikti antikvarinį vaizdą naudojant įtrūkimus. Renkantis tekstūrinių dažų žaliavas reikia atkreipti dėmesį į aplinkos apsaugą, sveikatą ir saugą. Sukūrus tekstūrinius dažus reikia atlikti šiuos veiksmus [30]:

1. Apibūdinti įtrūkimų, nelygumų ir raukšlių atsiradimo priežastis.
2. Kas priklauso nuo įdėtų į tekstūrinius dažus pigmentų ir užpildų.

1.4. Kalkiniai dažai

Negesintos kalkės yra pagrindinė įvairių istorinių statybinių medžiagų sudedamoji dalis. XVIII-XIXa. kalkiniai dažai buvo gaminami iš tokių medžiagų kaip: negesintos kalkės, linų sėklų aliejus,

Cuomo guianensis lateksas, vanduo. Į šiuos dažus pagal norimą spalvą dėdavo įvairius natūralius pigmentus, kaip pvz. molis, kuris suteikia dažams rausvą spalvą. Praeityje buvo plačiai naudojami tokie dažai, tačiau palaipsniui buvo mažiau reikalingi, nes tobulėjo dažų gamyba bei savybės. Tačiau tokie dažai yra naudojami norint restauruoti senovinius objektus. Per visą istoriją tradiciniai dažai patyrė daugybę pasikeitimų. Kalkiniai dažai buvo pakeisti šiuolaikiniais komerciniais dažais, turinčiais visiškai kitokią sudėtį, gautais iš skirtingų pramoninių procesų. Šiuolaikiniai dažai turi visiškai kitokią fizinę bei fizikinę struktūrą negu tradiciniai dažai, todėl gaunamos medžiagos yra nesuderinamos ir neatitinka daugelio teorinių ir technologinių restauravimo reikalavimų. Panašių medžiagų naudojimas praeityje, tokie kaip kalkiniai dažai, suteikia daug privalumų restauravimo projektams. Leidžia išlaikyti istorinį ir architektūrinį objektų savitumą. Harmoningai jį sendinti sukeltant mažiau problemų taisant padarytą restauracijos broką. Kalkiniai dažai taipogi pasižymi geru sukibimu su kitomis statybinėmis medžiagomis (mūras, gipsas, medis), ekonomišku, plastišku, ir sienų sutvirtinimo savybėmis [28]. Kalkinių dažų fizikinės ir mechaninės savybės. Šių dažų matiškumas $WE=2$ šis dydis parodo, jog kalkiniai dažai yra matiniai, bei jų paviršius turi tekstūrą. Šių dažų baltumo rodiklis $L^*=75.92$. Kalkiniai dažai yra tradicinė danga, kuri suteikia kvėpuojančią, dekoratyvinę apdailą, kuri įsigeria į dažomą medžiagą. Kalkinius dažus daugiausiai sudaro kalkės, kuriuose gali būti nedaug organinių rišiklių. Kalkiniai dažai savo fizikine struktūra yra labai panašūs į dažomus paviršius, nes turi panašų poringumą, šarmingumą, ir šiluminį plėtimosi koeficientą. Kalkiniai dažai gali padėti sutvirtinti purius kalkakmenio paviršius. Šie dažai taipogi suderinami su įvairiausiomis statybinėmis medžiagomis, įskaitant plytas, gipsą, akmens masės dirbinius. Šie dažai yra greitai paruošiami, lengvai naudojami ir pigiai pagaminami [28, 29].

1.5. Fosfogipsas, cheminės ir fizikinės jo savybės

Fosfogipsas susidaro technologinio proceso metu, kuriame pirmiausiai yra apdorojamas fosfato akmuo (apatitas). Šis procesas vadinamas šlapiuoju procesu ir susideda iš keturių pagrindinių operacijų: žaliavos paruošimas, apatito apdorojimas sieros rūgštimi, filtracija, fosforo rūgšties koncentravimas. Apatitai yra paruošiami džiovinant krosnyse, vėliau sumalant juos iki tam tikro dydžio dalelių. Susmulkinta žaliava yra suberiama į talpyklas, kuriose apatitai reaguoja su koncentruota sieros rūgštimi. Šios reakcijos rezultate susidaro fosforo rūgštis (H_3PO_4), kuri reikalinga fosfatinių trašų gamybai, ir pushidratinis fosfogipsas ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) [16, 17]. Šio proceso metu pagaminant vieną toną fosforo rūgšties gaunama 4 – 5 tonos fosfogipso. Vakuuminės filtracijos būdu atskirtas pushidratinis fosfogipsas, baltų, drėgnų kristalinių miltelių pavidale, kuriuose būna 25 – 30 % laisvosios drėgmės, išvežamas į gamyklų saugyklas.

Pushidratinis kalcio sulfatas ($CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$) saugykloje prisiriša savo laisvąją drėgmę ir atmosferinius kritulius, ir virsta dihidratiniu kalcio sulfatu ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Susidaro labai kieta balta medžiaga, kurios mechaninis stipris 60 – 100 kgf/cm² [18].

Fosfogipso cheminė sudėtis nežymiai keičiasi nuo technologiniame procese naudojamos fosfatinės žaliavos kilmės [18].

Susidaręs fosfogipsas, kurio vidutinis dalelių dydis yra mažesnis negu 0,2 mm, yra kalcio sulfato dihidratis $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ arba pushidratis $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ priklausomai nuo gamybos technologijos. Fosfogipse yra įvairių priemaišų, tokių kaip fluoridas, silicis, fosfatas, geležis, magnis, aliuminis.

Fosfogipsas yra tik iš dalies tirpstantis vandenyje (iki 2,0 g/l). Fosfogipse galima rasti radžio, polonio, urano ir kitų urano skilimo produktų, [17]. Taipogi jame galima atrasti brangiųjų metalų.

Dažniausiai naudojamos bei gaunamos CaSO_4 žaliavos yra: kastinis gipsas, neapdorotas fosfogipsas – kaip cheminė atlieka, apdorotas fosfogipsas – kuris yra kaitintas $60\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 24 valandas, tuomet sijojamas per sietus ir vėl kaitinamas $160\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 1 valandą. Norint nustatyti šių medžiagų fizikinių, cheminių ir mechaninių savybių skirtumus atliekamos šios mikrostruktūrinės analizės: terminė, rentgeno difrakcinė, rentgeno fluorescencinė analizės, helio piknometrija ir elektriniu mikroskopu kuris skenuoja medžiagos daleles [19].

Terminė analizė naudojama norint užfiksuoti medžiagos savybes, kai yra keliami jos temperatūra. Diferencinė terminė analizė parodo endoterminės arba egzoterminės medžiagos perėjimo fazes, kai temperatūra padidėja. Medžiagų savybės kinta dėl fazių pokyčio dehidratacijos, oksidacijos ir kitų cheminių reakcijų. Termogravimetrija matuoja svorio netekimą arba svorio padidėjimą medžiagoje esant skirtingoms temperatūroms per laiko vienetą. Visas šis analizės bandymas parodo kokia fosfogipso kaitinimo temperatūra yra būtina dehidratacijai [19].

Pagrindiniai kristaliniai junginiai rasti fosfogipse darant rentgeno difrakcinę analizę bandiniuose buvo gipsas $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ir basanitas (pushidratis gipsas) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Neapdorotas fosfogipsas pagrinde susideda iš gipso, bet kai yra dehidratuojamas, fosfogipso minerologinėje sudėtyje atsiranda didesnė koncentracija basanito [19].

Rentgeno fluorescencinė analizė – cheminis ir nedestruktyvus metodas naudojamas nustatyti medžiagos cheminiams elementams. Pagrindinės cheminių elementų grupės rastos fosfogipso bandiniuose, šios analizės metu buvo Na, Ce, Ti, La, K, Zr, Pr. Maži fosforo kiekiai fosfogipse yra dėl šio elemento panaudojimo trąšų gamybai gaminant fosforo rūgštį [19].

SEM (Skanuojantis elektrinis mikroskopas) yra svarbus įrankis analizuojant medžiagos morfologiją mikroskopinėje skalėje. Jis pateikia aukštos rezoliucijos nuotraukas, kurios leidžia tirti labai priartinus šalia sugrupuotus komponentus (kristalus). Šios analizės metu gautas morfologinis tyrimas leido palyginti skirtingų bandinių fizikines savybes, tokias kaip dalelių dydį, struktūrą ir poringumą.

Fosfogipsas, perdurbant jį, keičia savo kristalų gardelės struktūrą, nes esant dvivandeniui fosfogipsui 1,5 molekulės jame esančio kristalinio vandens yra silpnai susijungia su Ca^{2+} atomu silpnais ryšiais, ir 0,5 molekulės prisijungia stipriais vandenilniais ryšiais prie SO_4^{2-} atomo. Todėl dehidratuojant fosfogipsą jo dehidratacija vyksta pakopomis: pirmiausia iki pusvandenio fosfogipso, kuriame yra 0,5 molekulės kristalinio vandens, antra stadija didesnėje temperatūroje reikalingoje išardyti vandenilinius ryšius ir pašalinti iš fosfogipso likusią pusę molekulės vandens, vyksta dehidratacija iki anhidrito. Dehidratuojant fosfogipsą, šios medžiagos kristalinėje gardelėje atsiranda tuščių ertmių, todėl kristalinė gardelė traukiasi bei deformuojasi. Tokiu būdu keičiasi fosfogipso cheminės ir fizikinės savybės. Kurios nulemia skirtingas mechanines savybes, kaip rišamosios medžiagos [20].

1.6. Fosfogipso poveikis aplinkai bei ekologinės problemos

Fosforo rūgšties gamyba naudojant šlapiąjį būdą iš fosfatinių uolienuų sukuria daug šalutinio produkto, vadinamu fosfogipsu. Norint išgauti vieną toną fosforo rūgšties, gaunama apie penkias

tonas FG, o visame pasaulyje per metus apie 100–280 MT. Šis šalutinis produktas dažniausiai šalinamas be jokio apdorojimo, paprastai išmetamas į fosfogipso sąvartynus. Šie sąvartynai dažniausiai yra netoli fosforo rūgšties gamyklų, kur jie užima didžiulius žemės plotus ir sukelia didelę žalą aplinkai. Fosfogipsas pagrinde yra sudarytas iš gipso, bet jame yra didelis kiekis kitų priemaišų, tokių kaip fosfatai, fluoridai, sulfatai, natūraliai atsirandantys radionuklidai, sunkieji metalai ir kiti mikroelementai [11]. Visa tai sudaro neigiamą poveikį aplinkai ir sukelia daug problemų tolimesniam fosfogipso apdorojimui. Iki penkiolikos procentų fosfogipso yra sunaudojama statybų pramonėje. Organizacija USEPA klasifikuoja fosfogipsą kaip technologiškai patobulintą natūraliai atsirandančią radioaktyvią medžiagą. Fosfogipso vartojimas sukelia neišsprendžiamų ir varginančių problemų [12]. Aplinkosaugos problemos yra susijusios su dideliais fosfogipso sąvartynais ir jų neigiamu poveikiu aplinkinei žemei, vandeniui ir orui. Daugiau nei 85% kasmet pagaminamo fosfogipso yra išmetama į sąvartynus arba jūrą [13]. Peržiūrėtų tyrimų duomenys pabrėžia tam tikrų cheminių parametru poveikį aplinkai, susijusį su fosfogipso krūvomis. Norint efektyvinti fosfogipso naudojimą turėtų būti atliekami išsamesni tyrimai apie fosfogipso priemaišų pašalinimą. Fosfogipso perdirbimas yra ne tik inžinerinė ar mokslinė problema, bet ir ekonominė bei politinė problema. Dėl to yra atliekami intensyvūs tyrimai, kaip padidinti fosfogipso komercinį naudojimą. Norint sumažinti fosfogipso kiekius, reikėtų mažinti ir fosforo trąšų naudojimą žemės ūkyje [12, 14].

1.7. Fosfogipso panaudojimo sritys

Dalis fosforo pentoksido (P_2O_5), apie 0,3 – 0,6 %, yra laisvos fosforo rūgšties pavidale, o fluoras (F) įvairiuose tirpiuose ir netirpiuose junginiuose. Todėl fosfogipso praktinis panaudojimas gana problematiškas, reikalaujantis didelių energijos sąnaudų, t. y. neekonomiškas. Sovietmetyje, kai kuro kainos buvo labai žemos, iš fosfogipso buvo gaminama gipso rišamoji medžiaga, sieniniai blokeliai bei pertvaros.

Šiuo metu nežymi dalis saugyklose išsigulėjusio ir, per daugelį metų, atmosferinių kritulių išplauto fosfogipso, naudojama, kaip kalcio (Ca) ir sieros (S) priedas trąšų mišinių gamyboje. Tokį fosfogipsą "Lietuvos sodininkystės ir daržininkystės institutas" rekomenduoja naudoti kaip sodų trąšą [21]. Dėl fosfogipso savybės tirpti vandenyje (iki 2,0 g/l) jo panaudojimas tiesiant kelių dangas ir statant lauko statinius yra rizikingas, tačiau tai būtų pigu [22, 23]. Šiam fosfogipso panaudojimui būtina atsižvelgti į oro sąlygas tame krašte. Atmosferinio ir gruntinio vandens poveikis akivaizdus natūralaus gipso telkinių rajonuose šiaurės Lietuvoje. Lyginti reljefą užpildyti smegduobes, karjerus ir kasyklas. Alternatyva fosfogipsui laikyti yra fosfogipso maišymas su fosfatinio molio dalimis 3:1. Šia suspensija būna pildoma reikiama vieta, pvz. kasyklos, smegduobės. Mišinys per metus visiškai sustings ir ant jo galima bus sėti žolę, sodinti medžius. Yra du faktoriai ar šis fosfogipso panaudojimas yra tinkamas: 1) gamykla turi būti netoli užpildymo vietos, kad neišaugtų kainos dėl transportavimo, 2) fosfatinio molio suspensija turi turėti pakankamai bazės, pvz. $CaCO_3$ neutralizuoti medžiagas likusias fosfogipse [22].

Apdorotas fosfogipas panaudojamas statybiniame gipse. Platus jo panaudojimas galimas įvairiose statybos pramonės medžiagų kūrime [23]. Gaminant cementą fosfogipsas gali būti panaudojamas kaip pakaitalas normaliam gipsui, kuris yra mišinio rišiklis arba norint sumažinti klinkerizacijos temperatūrą [23]. Tyrimais nustatyta, kad lauke laikytas fosfogipsas, kurio masės dalis procentais

portlandcementyje yra 3 % atitinka tokias pat savybes, kaip panaudojant natūralų gipsą jame ir atitinka Turkijos standartus [24]. Dalinai valytos boro rūgštis ir fosfogipso mišinys gali būti naudojamas portlando ir traso cementuose, kaip pakaitalas natūraliam gipsui. Dehidratuotas fosfogipsas naudojamas kaip rišiklis, pagerinti atsparumą gniuždymui ir lenkimui. Fosfogipsas kaip bazinis agregatas naudojamas gelžbetoninėse kelių plokštėse, kompensuojant džiūvimo susitraukimą [25]. Fosfogipsas labai gerai susimaišo su cementu, darydamas gerą įtaką gniuždymo atsparumui. Tačiau su didesniu procentu fosfogipso, cemento mišinys yra lengviau paveikiamas oro drėgmės. Geresnė gniuždymo jėga yra pasiekama su dehidratuotu fosfogipsu [26]. Fosfogipso naudojimas cimente padidina jo pradinį stiprumą, šis jėgos sukūrimas buvo dėl dehidratacijos iki anhidritų aukštesnėje temperatūroje. Savaimė džiūstantis cemento mišinys, kuriame yra iki 30 % priemaišų, iš kurių 10 % priemaišų yra fosfogipsas, suteikia galutiniam produktui maksimalų lenkimo stiprį. Tiriant cemento skiedinius, kuriuose buvo naudojamas paprastas portlandcementis, su kalkakmeniu maišytas cementas ir su šlaku maišytas cementas parodė, kad įdėjus iki 8 % fosfogipso į šiuos bandinius, darant eksperimentus po 7 ir 28 parų parodė, jog maišant standartinėmis proporcijomis gniuždymo eksperimentas buvo patenkinimas visiems trimis mišiniams kuriuose buvo įmaišyta fosfogipso, o lenkimo atsparumas pagerėjo. Visi šie trys cemento mišiniai atitiko stingimo laiko ir patikimumo reikalavimus pagal sudarytus standartus [27].

1.8. Literatūros apibendrinimas

Literatūroje yra mažai informacijos apie fosfogipso naudojimą kaip dažų užpildą. Tad išnagrinėjus literatūrą ir pasidomėjus, kokių savybių reikia, kad medžiaga būtų tinkama naudoti dažuose kaip užpildas arba pigmentas, buvo padarytos išvados, kad galima dvivandenį fosfogipsą bandyti pritaikyti dažų pramonėje.

2. Tiriamoji dalis

2.1. Naudotos medžiagos

Dihidratis fosfogipsas – iš AB „Lifosa“ fosfogipso atliekų kalnų paimtas dihidratis fosfogipsas. Šis fosfogipsas susidaro Kėdainių chemijos gamykloje, naudojant dihidrate fosforo rūgšties gamybos technologiją, kaip cheminę atlieka. Ši medžiaga susidaro skaidant iš Kirovskio vietovės iškastų apatitų, kurie veikiami sieros rūgštimi. Procesas vykdomas 75 – 80 °C temperatūroje, kuri užtikrina kristalų susidarymą dvivandenio kalcio sulfato $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pavidalu. Vėliau gauta pulpa su šiais kristalais nufiltruojama vakuuminuose filtruose atskiriant fosfogipsą nuo fosforo rūgšties. Nufiltruotas fosfogipsas turi apie 20 – 40 % laisvojo drėgnio ir juostiniais transporteriais transportuojamas tiesiai į sąvartyną, iš kur ir buvo paimama medžiaga tyrimams. Paimtas fosfogipsas buvo džiovinamas laikant jį parą laiko 50 °C temperatūroje ± 5 °C. Fosfogipso cheminė sudėtis (skaičiuota pagal CaSO_4) pagal AB „Lifosa“ duomenis, pateikta lentelėje Nr. 2. 1. Išdžiovinto fosfogipso dalelių dydis buvo nuo 20 μm iki 200 μm .

2.1 lentelė. Fosfogipso cheminė sudėtis

CaO	F	F _{v.t.}	P ₂ O ₅	P ₂ O _{5v.t.}	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃	H ₂ O	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
32,41	0,24	0,005	1,2	0,14	0,1	46,06	0,18	19,6	0,2	0,14	0,08

Negesintos kalkės – buvo naudojamos Lenkijoje įmonėje „Lhoist“ gaminamos negesintos kalkės CaO. Šios kalkės atitinka visus Europos sąjungos nustatytas normas EN 459 – 2. Jų aktyvumas 88 %. Šių kalkių gesinimosi trukmė esant vandens ir kalkių santykiui 1/2 buvo apie 10 min.

Bermocoll Prime 1000 (Metil etil hidroksi etil celiuliozė) – tai vandenyje tirpūs, nejoniniai celiuliozės eterio milteliai. Šie milteliai padidina fermentinį atsparumą dažams. Suteikia gaminamiems dažams spalvos stabilumą. Pagerina dažų konsistenciją, suteikia vandens pagrindo dažams stabilumo bei sulauko vandenį vandens pagrindo dažuose. Paprastai šios medžiagos į dažus dedama 0,2–0,7 % nuo bendro dažų svorio. Šios medžiagos pH–7. Dalelių dydis 98 % ≤ 800 μm . Medžiagos klampa esant 1 % tirpalui esant 20°C temperatūrai 500–900 mPa·s. Esant aukštai temperatūrai ir sąlyčiui su atvira liepsna Bermocoll Prime 1000 lėtai dega dėl celiuliozinių savybių.

20 % kalio šarmo tirpalas (KOH) – naudojama dažų rūgštingumo mažinimui, kaip konservantas.

Oratan 4045 (Polikarboksilat, Natrio druska) – disperguojantis pigmentas. Oratan 4045 yra polikarboksi rūgšties pigmento dispergantas. Ši medžiaga gali būti naudojama įvairiems silikatiniams, latekso dažų mišiniams. Rekomenduojama mažo blizgesio arba pusiau blizgių akrilo dažų gamyboje. Geriausias efektyvumas esant pH 6 – 7. Oratan 4045 užtikrina dažams atsparumą šilumos poveikiui, didina dažų ilgaamžiškumą, suteikia dažams stabilų klampumą. Tai mažai putojantis dispergantas, kuris labia efektyviai sklaido mineralinius medžiagas dažuose, ko pasekoje gaunama vienoda dažų konsistencija. Šios medžiagos dažniausiai į dažų mišinį dedama 0,3 – 1 %, skaičiuojant nuo bendros mišinio masės.

Faomaster 8034 – angliavandenilių ir nejoninių paviršių aktyviųjų medžiagų mišinys, naudojamas, kaip dažų bei emulsinių klijų deofameris (mažinantis putų susidarymą). Šis priedas gali būti dedamas bet kuriame gamybos etape. Faomaster 8034 yra ypač efektyvus smulkių dalelių dervų emulsijose. Šios medžiagos į mišinius dedama 0,2 – 0,5 %.

Titano dioksidas (TiO₂) – labai plačiai naudojamas kaip baltos spalvos pigmentas. Šio pigmento lūžio rodiklis ($n = 2.7$). Kasmet pasaulyje šio pigmento sunaudojama 4 milijonai tonų. TiO₂ yra puikus drumstiklis. Jis suteikia dažams nepermatomumą. Reikiamas nepermatomumas gaunamas parenkant tinkamą titano dioksido dalelių dydį bei procentinį kiekį dažuose. Titano dioksidas naudojams tiek kaip pigmentas, tiek kaip UV šviesos sugėriklis bei tirštiklis.

Omycarb 20μm (Maltas marmuras) – metamorfinė uoliena, susidariusi iš periskristalizavusios klinties ir dolomito. Marmuras sudarytas iš mineralinio kalcito (CaCO₃). Dažams suteikia struktūrą kuri priklauso nuo mermuro sumalimo laipsnio. Suteikia dažams baltą spalvą.

Dolomitas 40μm – karbonatų klasės mineralas, kalcio magnio karbonatas CaMg(CO)₃. Ši medžiaga naudojama tekstūrai išgauti, tekstūros vaizdas priklauso nuo dalelių dydžio.

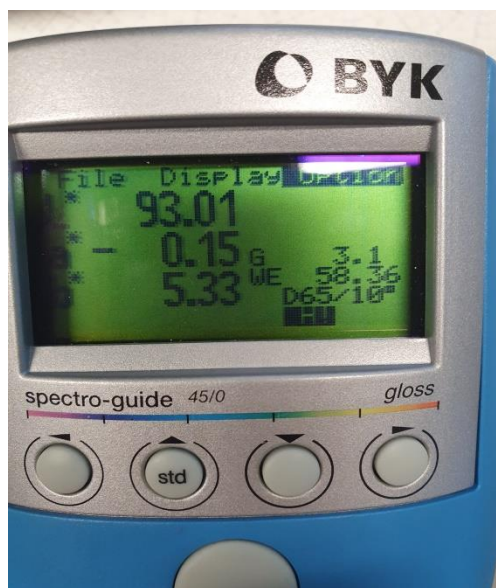
Akrilo dervos dispersija – gauta iš Panevėžyje esančios įmonės UAB „Maestro team“. Ši dispersija blizgi, kai išdžiūsta nenuplaunama. Naudojama visų rūšių akrilo dažų gamyboje, maišant pigmentą su akrilo dervos dispersija. Skiedžiant šią dervą akrilas nepraranda rišamųjų savybių, bet tampa skystesnis. Didina dažų blizgesį, ir dažų spalvų skaidrumą, kartu išlaiko dažų klampumą. Klijuoja įvairias medžiagas tarpusavyje bei limpa prie skirtingų tipų paviršių. Akrilo dervos baltos spalvos skystis išdžiūvęs tampa bespalviu ir skaidriu. Džiūsta nuo 10 °C temperatūros. Apsaugo dažus nuo drėgmės įgerties.

Tirštiklis Crysol TT935 – hidrofobiškai modifikuotas anijoninis tirštiklis, skirtas tirštinti akrilinius dažus, suteikia geresnį rišančiosios plevelės susidarymą, suteikia lygesnį dengiamumą. Ši medžiaga yra mažo klampumo, kurią lengva naudoti dažų gamyboje. Ši medžiaga yra atspari biologiniams skilimams.

2.2. Tyrimų metodika

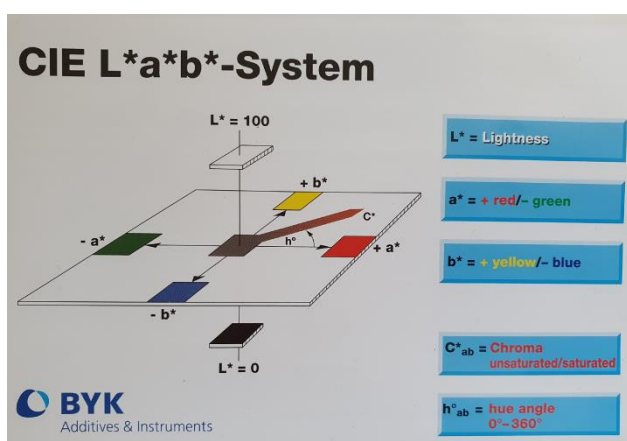
Rentgeno difrakcinė analizė, kuri atlikta difraktometru *BRUKER AXS D8 ADVANCE*. Naudota: spinduliuotė – CuK_α, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis 0,02 °, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, antodinė įtampa U_a = 40 kV, srovės stipris I = 40 mA. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas $2\theta = 0,01$ °. Šios analizės metodu galima pamatyti tiriamos medžiagos kristalinę struktūrą. Ši analizė skirta išanalizuoti medžiagos kristalų gardelės sudėtį.

Baltumo nustatymas – gautų dažų baltumas buvo nustatomas naudojantis spektrofotometru **BYK – GARDNER GmbH D –82538 GERETSRIED**, kuris apšvietė bandinius didesniu negu 4° kampu, apšvietė bandinius standartiniu šviesos šaltiniu D₆₅, bei spindulio šviesos ryškumas buvo 1000 lx.



2.1 pav. BYK – GARDNER GmbH D –82538 GERETSRIED prietaisas.

Kadangi matuojami trys pagrindiniai parametrai, pati erdvė yra 3 matmenų realių skaičių erdvė, kuri leidžia išmatuoti daugybę skirtingų spalvos atspalvių. Šio matavimo erdvė yra trimatė, kurioje vaizdavimas yra skaitmeninis. Taigi L^* , a^* , b^* reikšmės yra absoliučios, su iš anksto apibrėžtu diapazonu. Svarbiausia šviesos reikšmė L^* kuri parodo tamsiausią juodą spalvą $L^*=0$ ir $L^*=100$ visiškai baltą spalvą. Jei a^* ir b^* yra lygu nuliui, tai parodo pilkos spalvos atspalvį. a^* = nuo raudonos iki žalios ($+a$ = raudonesnė, $-a$ = žalesnė) b^* = nuo geltonos iki mėlynos ($+b$ = geltonesnė, $-b$ = mėlynesnė). Ši trimatė sistema pavaizduota paveiksle 2.2 paveiksle.



2.2 pav. CIE L^* a^* b^* sistema

G (Gloss) blizgesys. Su šiuo spektrofotometru buvo tiriamas gautų dažų blizgumas. Jo skalė nuo 0 iki 100, kur 0 reiškia visiškai matinį paviršių, o 100 – visiškai blizgų.

WE Baltumo laipsnis parodo baltos spalvos švarumą, tai yra kiek balta spalva yra skaisti ir švari.

Fizikinės – mechaninės savybės

Atsparumo šlapiam trynimui klasė

Atsparumas šlapiam trynimui rodo, kiek išdžiūvę sienos dažai yra atsparūs dilimui ir valymui. Atsparumas šlapiam trynimui skirstomas į 5 klases. 5 ir 4 klasės dažams priskiriami dažai, kuriuos pavalius šlapią kempinėle dažai blunka nusitrina pradeda luptis nuo dažomo paviršiaus. 3 atsparumo šlapiam trynimui klasės dažai išlaiko įprastines apkrovas. 1 ir 2 atsparumo šlapiam trynimui klasės dažai yra labai atsparūs dilimui ir labai gerai nusivalo. Šiais dažais tinka dažyti patalpas, veikiamas didelių apkrovų, pavyzdžiui, virtuves, koridorius ir vonias. Atsparumas drėgnajam šveitimui – tai dangos atsparumo pasikartojančiam valymui įvertinimas. Jis gali būti nustatytas dangoms, kurių didžiausio grūdėlio dydis (grūdėtumas) mažesnis kaip 100 μm, padengtoms ant lygių, be faktūros arba stambaus grūdėtumo paviršių. Atsparumas drėgnajam šveitimui nustatomas pagal LST ISO 11998 nurodytą procedūrą, po 28 dienų džiovavimo (kai pilnumoje susiformuoja polimerinė plėvelė) esant standartinėms aplinkos sąlygoms: (23 ± 2) °C temperatūrai ir (50 ± 5) % santykiniam oro drėgnumui. Dažai klasifikuojami pagal dangos storio sumažėjimą į šias klases:

1 klasė < 5 μm po 200 šveitimo ciklų

2 klasė > 5 μm ir < 20 μm po 200 šveitimo ciklų

3 klasė > 20 μm ir < 70 μm po 200 šveitimo ciklų

4 klasė < 70 μm po 40 šveitimo ciklų

5 klasė > 70 μm po 40 šveitimo ciklų

Verta pažymėti, kad kai kurie vandens dispersinių dažų gamintojai savo techniniuose duomenyse deklaruoja atsparumą šveitimui pagal vokiečių standartą DIN 53778, kuriame dažų atsparumas vertinamas ne pagal plėvelės storio sumažėjimą mikronais po 200 šveitimo ciklų, bet fiksuojamas šveitimo ciklų skaičius, kol plėvelė nusitrina kiaurai. Pagal šį vokiečių standartą dažų gamintojai deklaruoja įprastai 10 000 šveitimo ciklų.

Dengiamumas

Dažai turi būti dengiami ant standartizuoto paviršiaus (kontrastinė kortelė, susidedanti iš juodai–baltų langelių). Be nurodytų techninių kriterijų svarbu ir tai, ar dažai lengvai dengiami. Kai kurie dažai, kurie pagal laboratorinius bandymus pasižymi gera dengiamąja geba, yra klampūs bei dažų sąnaudos yra didelės. Šis tyrimas atliekamas naudojant 10x10 stiklo padėkliuką, kurio apačia yra padengta šachmatiškai juoda balta spalvomis nudažyta plėvele. Ant stiklo tepami dažai tol, kol nebesimato šachmatiškumo. Tuomet išmatuojamas reikalingas dažų kiekis pilnam paviršiaus padengimui.

Savitasis paviršiaus plotas nustatytas oro pralaidumo metodu, naudojant automatinį Bleino prietaisą. Savitojo paviršiaus plotas nustatymas šiuo prietaisu pagrįstas oro prasiskverbimo pro tiriamosios medžiagos sluoksnį pasipriešinimo įvertinimu. Kuo smulkesnė medžiaga, tuo mažiau oro per laiko vienetą praeis pro jos sluoksnį. Savitasis paviršiaus plotas $S_{pav.}$ (cm²/g)

apskaičiuojamas pagal formulę:
$$S_{pav.} = K \frac{M \cdot \sqrt{\tau}}{P}$$

čia K – prietaiso konstanta, įvertinanti bandinio aukštį; M – dydis, priklausantis nuo medžiagos sluoksnio pasipriešinimo ir aplinkos oro temperatūros; τ – trukmė, s; P – bandinio masė, g.

pH nustatymas. Norint gaminti porėtą medžiagą pirmiausiai reikėjo patikrinti gipsinės bei fosfogipsinės tešlos pH. pH vertė buvo nustatyta pH – metru (BOECO PT–380) su stiklo elektrodu, kurio matavimo skalė nuo 1 iki 14.

Dažų klampos nustatymas. Šis tyrimas atliekamas su viskozimetru Fungilab master series smart V210003.

Tankio nustatymas. Paimama pasverta 50 ml kolba, ji pripildoma medžiaga, kurios tankį norima nustatyti. Tuomet kolba pasverinama. Pagal gautus duomenis apskaičiuojamas tankis pagal formulę

$$\rho = \frac{m}{V}$$

čia ρ – medžiagos tankis, kg/m^3 ; V – indo tūris, m^3 ; m – dažų masė, kg.

Aktyvaus CaO kiekis. Analitinėmis svarstyklėmis pasveriami 1 g medžiagos, kuri suberiama į 250 cm^3 talpos kūginę kolbutę, užpilama 150 cm^3 distiliuoto vandens ir įmetama 5 – 10 stiklinių karoliukų. Kolbutė per asbesto tinklelį kaitinama 5 min. Stebima, kad kolbutėje esanti suspensija neužvirtų. Suspensiją atvėsinus, vidinės kolbutės sienelės nuplaunamos distiliuoto vandens srovele. Į suspensiją įlašinami 2 – 3 lašai fenolftaleino tirpalo ir nuolat maišant titruojama 1 N HCl tol, kol dings rausva spalva. Tirpalas laikomas nutitruotas, kai praėjus 5 minutėms po titravimo jis neparausta.

Aktyvaus CaO kiekis x , % apskaičiuojamas:

$$x = \frac{V \cdot N \cdot 2,804}{m}$$

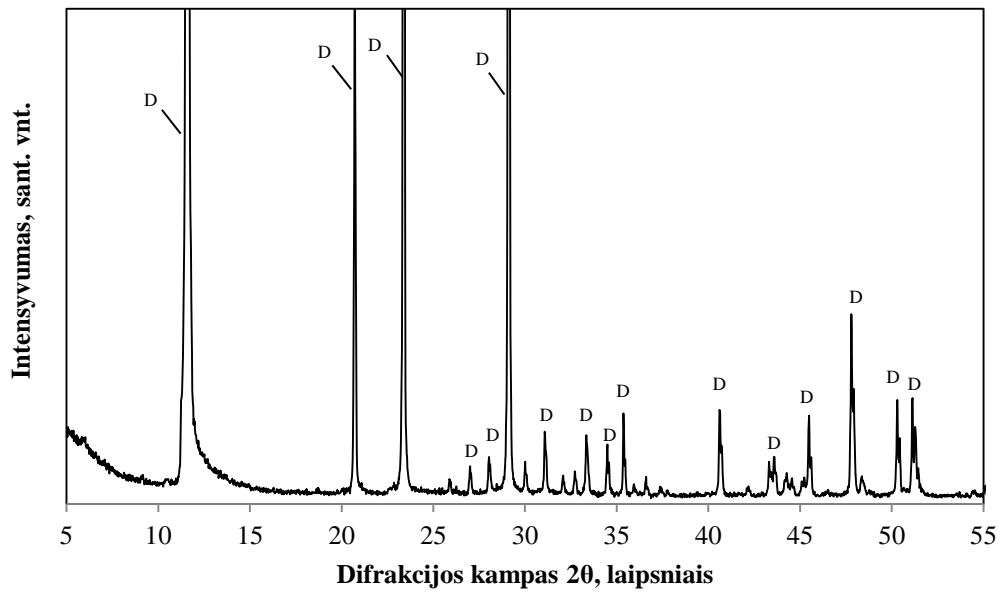
čia N – žinomos normalinės koncentracijos HCl tirpalas, V – titro sąnaudos, m – CaO masė.

Kalkių gesinimo trukmei nustatyti į indą suberiamas apskaičiuotas sutrintų kalkių kiekis, užpilama 25 ml vandens. Indas užkemšamas taip, kad termometras būtų reaguojančioje masėje. Nuo vandens užpylimo kas 1 minutę užrašoma kalkių masės temperatūra. Kuomet temperatūra nebekyla, fiksuojama kalkių gesinimosi pabaiga.

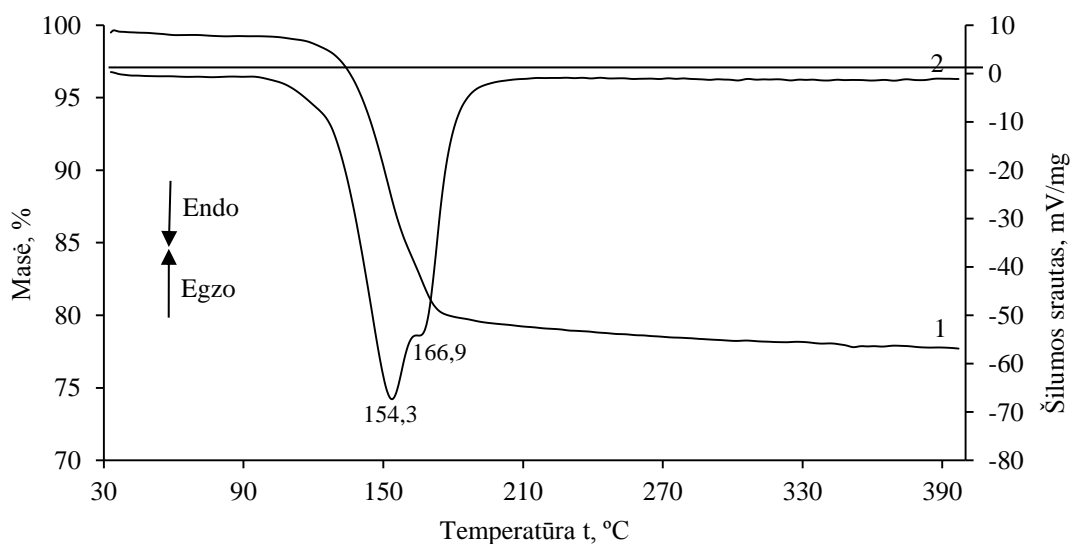
2.3. Rezultatai ir jų aptarimas

2.3.1. Dihidračio fosfogipso analizė

Siekiant įsitikinti, kad iš AB Lifosa atliekų kalnų atsivežtas fosfogipsas tikrai yra $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pirmiausia buvo atlikta jo rentgeno spinduliuotės difrakcinė ir terminė analizė. Analizių duomenys pateikti 2.3 – 2.4 paveiksluose, kas patvirtina, kad medžiaga tikrai yra dihidratis kalcio sulfatas



2.3 pav. Dihidračio fosfogipso rentgeno spinduliuotės difrakcinė kreivė: D – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



2.4 pav. Dihidračio fosfogipso terminės analizės kreivės: 1 – TG, 2 – DSK

Gauti rezultatai parodė, kad gauta medžiaga tikrai yra dihidratis fosfogipsas. Ir jį galima naudoti dažų gamyboje.

2.3.2. Dažų gamyba fosfogipsą naudojant kaip pigmentą bei užpildą

Viena iš vandens pagrindo silikatinių dažų gamintojų Lietuvoje yra UAB „Maestro team“. Joje atlikau praktiką, todėl pirmiausia buvo pagaminti šabloniniai dažai pagal minėtos įmonės naudojamą vandens pagrindo tekstūrinių dažų receptūrą, kuri pateikta žemiau esančioje 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Šabloninių dažų sudėtis, % ir g (500 g. dažų gauti).

Medžiagos	H ₂ O	Bermakol 1000	20 % KOH	Dispergantas Oratan 4045	Putų slopiklis faomas	TiO ₂	Omyocarb	Dolomitas	Akrilas	Tirštiklis
Sudėtis, g	120	2	1	1	0,5	25	125	125	100	0,5
Sudėtis, %	24	0,4	0,2	0,2	0,1	5	25	25	20	0,1

Pagal juos bus lyginami visi kiti dažai, jų savybės. Ar gaunami dažai yra prastesni ar geresni. Svarbiausi šių dažų rodikliai yra baltumas, atsparumas šlapiam valymui ir dengiamumas.

Kaip buvo minėta darbo pradžioje, tyrimais turėjome įrodyti kaip galima nebloginant kokybės sumažinti dažų savikainą, o tai galima atlikti tik dedant skirtingus kiekius pigmento bei užpildo.

2.3 lentelėje pateikiama gaminamų dažų sudėtis/receptūra. Šiuose receptūrose vietoje pigmento titano dioksido buvo naudojama fosfogipsas. Šabloniniai dažai pavadinti „Daž šab“, kiti 2.3 lentelėje pateikiami dažai yra su skirtingu kiekiu užpildo, bendra jų procentinė sudėtis atitinka 55 % nuo bendros dažų masės.

2.3 lentelė. Gaminamų dažų cheminė sudėtis, kuriuose fosfogipsas naudojamas kaip pigmentas arba pigmentas ir užpildas, % ir g (500 g dažų gauti).

Dažų pavadinimas	Daž Šab	Daž 1	Daž 2	Daž 3	Daž 4	Sudėtis,%
H ₂ O	120	120	120	120	120	24
Bermakol 1000	2	2	2	2	2	0,4
KOH 20%	1	1	1	1	1	0,2
Dispergantas Oratan 4045	1	1	1	1	1	0,2
Putų slopiklis faomaster	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1
TiO ₂	25	—	—	—	—	55
Fosfogipsas	—	25	25	25	275	
Omyocarb	125	100	150	125	—	
Dolomitas	125	150	100	125	—	
Akrilas	100	100	100	100	100	20
Tirštiklis	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1

Iš 2.3 lentelės duomenų galima matyti, jog šie dažai „Daž 1“, „Daž 2“, „Daž 3“, „Daž 4“ savo sudėtyje neturi pigmento TiO₂. „Daž 1“, „Daž 2“, „Daž 3“ fosfogipsas naudojamas kaip pigmentas. Šie dažų bandiniai tarpusavyje skiriasi tik skirtinga užpildo procentine sudėtimi, „Daž 4“ nuo anksčiau paminėtų dažų mėginių skiriasi tuo, kad fosfogipsas sudaro visą pigmento bei užpildo procentinę dalį, šioje receptūroje fosfogipsas naudojamas tiek, kaip pigmentas, tiek kaip užpildas. 2.4 lentelėje pateikiamos gaminamų dažų sudėtis/receptūra, kurie savo sudėtyje turi pigmento TiO₂ ir fosfogipsas šiuose mišiniuose naudojamas, kaip užpildas.

2.4 lentelė. Gaminamų dažų cheminė sudėtis, kuriuose fosfogipsas naudojamas kaip užpildas, % ir g (500 g dažų gauti).

Dažų pavadinimas	Daž Šab	Daž 5	Daž 6	Daž 7	Daž 8	Sudėtis, %
H ₂ O	120	120	120	120	120	24
Bermakol 1000	2	2	2	2	2	0,4
KOH 20%	1	1	1	1	1	0,2
Dispergantas Oratan 4045	1	1	1	1	1	0,2
Putų slopiklis faomas	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1
TiO ₂	25	25	15	25	15	55
Fosfogipsas	—	250	250	150	150	
Omyocarb	125	—	5	50	55	
Dolomitas	125	—	5	50	55	20
Akrilas	100	100	100	100	100	
Tirštiklis	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1

Gaminiai „Daž 5“, „Daž 6“, „Daž 7“, „Daž 8“ savo sudėtyje turi TiO₂, tačiau skiriasi šio pigmento procentinis kiekis bei santykis su fosfogipsu, dolomitu ir omyocarbu. „Daž 5“ nuo kitų „Daž 6“, „Daž 7“, „Daž 8“ receptūrų skiriasi tuo, kad kaip užpildas naudojamas tik fosfogipsas. Į Daž 6“, „Daž 7“, „Daž 8“ sudėtį buvo pridėta papildomų užpildų (dolomito bei omyocarbo). Šie trys bandiniai tarpusavyje skiriasi skirtinga užpildų procentine koncentracija. Tačiau 2.3 lentelėje ir 2.4 lentelėje pateikti dažai, išskyrus šabloninius, praėjus 30 parų pradėjo rūgti, ant dažų paviršiaus ėmė formotis pelėsio grybai. Praėjus 90 parų visi pagaminti dažai buvo sugedę. Visi dažai buvo praradę baltą spalvą, turėjo nemalonų kvapą, buvo išsisluoksniavę. Visuose dažų mėginiuose po 90 parų buvo matyti biologinės kilmės organizmai, tokie kaip pelėsio grybo plėvelė ant dažų paviršiaus. Rūgimo procesas yra nebūdingas vandens pagrindo akrilinės dispersijos dažams. Atlikus pH tyrimą, kurio rezultatai pateikiami 2.5 lentelėje, matoma labai silpnai šarminė, beveik neutrali terpė.

2.5 lentelė. pH tyrimo duomenys.

Dažų pavadinimas	Daž Šab	Daž 1	Daž 2	Daž 3	Daž 4	Daž 5	Daž 6	Daž 7	Daž 8
Dažų pH	8,79	7,64	7,66	7,65	7,04	7,23	7,20	7,47	7,46

Iš 2.5 lentelės duomenų galima daryti prielaidą, jog konservanto KOH, kuris suteikia šarminę terpę dažams, kiekis buvo per mažas. Galimai tam įtakos turi fosfogipso rūgštingumas. Lyginant „Daž 1“, „Daž 2“, „Daž 3“, „Daž 4“, „Daž 5“, „Daž 6“, „Daž 7“, „Daž 8“ gautus pH rezultatus matoma, kad „Daž 4“, kurie savo sudėtyje turėjo didžiausią procentinį kiekį fosfogipso, gautas rezultatas yra artimiausias neutraliai terpei 7,04. Ši dažų receptūra pradėjo rūgti greičiausiai. Kadangi „Daž 1“, „Daž 2“, „Daž 3“ savo sudėtyje turėjo tik 5 % fosfogipso, pH gaunamas labiausiai šarminis, 7,66. Šie dažai nesurūgę išliko ilgiausiai. „Daž 5“, „Daž 6“ atitinkamai turėjo 50 %, „Daž 7“, „Daž 8“ –

30 % fosfogipso. Tad pagal gautus pH duomenis galima daryti išvadą, kad nuo fosfogipso kiekio dažuose priklauso dažų pH.

Įvairioms bakterijoms vystytis pati palankiausia pH terpė yra silpnai rūgštinė pH 6,7, lengvai šarminė pH 7,8. Tokios terpės pasekoje turime greitai gendančius dažus. Tokie greitai gendantys dažai netinkami pateikti plačiajai rinkai. Nes pagal dažams taikomus reglamentus, dažai negali pakeisti savo savybių bent du metus nuo pagaminimo datos.

Prieš dažams surūgstant buvo ištirtos jų savybės, tokios kaip Cie L* a* b* spalvų rodiklis, dažų matiškumas, baltumo laipsnio nustatymas, atsparumas šlapiam valymui bei dengiamumas. Gauti duomenys pateikiami žemiau esančiose lentelėse .

2.6 lentelė. Cie L* a* b* spalvos rodikliai

Dažų pavadinimas	Daž Šab	Daž 1	Daž 2	Daž 3	Daž 4	Daž 5	Daž 6	Daž 7	Daž 8
L*	83,63	77,29	78,26	80,04	70,75	82,41	81,21	83,8	81,67
a*	-0,21	-0,19	-0,21	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2
b*	5,44	0,24	3,59	3,33	3,02	5,53	5,57	5,54	3,94

2.6 lentelėje matoma gauta dažų spalva, kuri nusakoma trimis kriterijais L, a, b. L reiškia visiškai juoda spalva(0) visiškai balta (100). a* = nuo raudonos iki žalios (+a = raudonesnė, -a = žalesnė) b* = nuo geltonos iki mėlynos (+b = geltonesnė, -b = mėlynesnė). Pagal šiuos tris rodiklius gaunama tiksli dažų skaitinė spalva, pagal kurią galima lyginti dažų spalvos kokybę. Visiškai baltos spalvos realus etalonas yra L*=98,04. Iš 2.6 lentelėje pateiktų rodiklių mūsų tyrimui svarbiausias yra L* rodiklis, kuris parodo baltos spalvos intensyvumą. Lyginant 2.6 lentelėje esančius duomenis matoma, kad bandiniuose, kuriuose buvo TiO₂, tai yra „Daž Šab“ „Daž 5“, „Daž 6“, „Daž 7“, „Daž 8“, L* rodiklis yra geresnis lyginant su bandiniais „Daž 1“, „Daž 2“, „Daž 3“, „Daž 4“, kuriuose nėra titano dioksido. Tad baltumo intensyvumą lemia TiO₂ kiekis dažuose. Lyginant „Daž 5“ „Daž 7“, kurie turi tokį patį titano dioksido kiekį, „Daž 5“ mišinys savo sudėtyje neturi dolomito bei omyocarbo, o receptūra „Daž 7“ savo sudėtyje turi po 10 % užpildų: dolomito bei omyocarbo. Lyginant šių dviejų dažų gautus rezultatus 2.6 lentelėje matoma, kad esant 20 % kitokių užpildų (dolomito ir omyocarbo), jie pagerino baltumo rodiklius, nei naudojant vien fosfogipsą. Tad galima daryti išvadą, kad dažai su priedais omyocarbu ir dolomitu gaunami baltesni negu be šių priedų.

Visi pagaminti mėginiai „Daž 1“, „Daž 2“, „Daž 3“, „Daž 4“, „Daž 5“, „Daž 6“, „Daž 7“, „Daž 8“ turi pakankamai geras baltumo rodiklius lyginant su šabloniniais dažais. Visų receptūrų dažai turi nežymų žalios spalvos toną, kuris nėra matomas žiūrint akimis, bei ryškesnę geltonos spalvos atspalvį. Tačiau pagal gautus duomenis a* ir b* šie dažai yra arčiausiai baltai pilkos spalvos.

2.7 lentelė. Matiškumo rodikliai.

Dažų pavadinimas	Daž Šab	Daž 1	Daž 2	Daž 3	Daž 4	Daž 5	Daž 6	Daž 7	Daž 8
Blizgumas, G	1,8	1,9	1,9	1,9	2,5	2,2	2,1	2	2

2.7 lentelėje pateikiami duomenys rodo kokio blizgumo gauti dažai. Kadangi tekstūriniai dažai yra matiški dėl savo nelygaus bei grublėto paviršiaus, pagal matiškumą skaitine išraiška galima įvertinti tekstūrą, kur kuo skaičius arčiau 0 yra labai grublėta, artėjant prie 100 – visiškai lygus paviršius. Lyginant 2.3 lentelėje ir 2.4 lentelėje pateikiamus dažų mišinių duomenis matoma, kad dažų matiškumui didelę įtaką turi užpildai. Visi dažų mišiniai, išskyrus „Daž 4“, savo sudėtyje turi užpildo omyocarbo ir dolomito, kas galimai pagerino dažų matiškumo savybes, nes mišinyje „Daž 4“ esant tik fosfogipsui gaunamos prasčiausias blizgesio rodiklis. Dažų mišiniuose, kuriuose buvo po 30 % t.y. „Daž Šab“, „Daž 1“, „Daž 2“, „Daž 3“ gauti geriausi matiškumo rodikliai. Lyginant šiuos tris dažus su šabloniniais dažais galima daryti prielaidą, kad fosfogipsas blogina dažų grublėtumą, nes esant tam pačiam užpildo kiekiui šabloninių dažų matiškumo rodiklis buvo gautas geriausias. Šabloniniai dažai savo mišinio receptūroje neturi fosfogipso. Tačiau pagal 2.7 lentelės duomenis ryškus skirtumas tarp bandinių su skirtingu kiekiu užpildo nėra, ir fosfogipsas tik neženkliai blogina matiškumo savybes. Tad pagal šiuos duomenis galima daryti išvadą, kad fosfogipsas tekstūrinių dažų gamybai kaip užpildas naudoti tinkamas.

Labai svarbus aspektas yra baltumo laipsnis, kuris parodo dažų baltumo stiprumą.

2.8 lentelė. Baltumo laipsnis.

Dažų pavadinimas	Daž ŠAB	Daž 1	Daž 2	Daž 3	Daž 4	Daž 5	Daž 6	Daž 7	Daž 8
Baltumo rodiklis, WE	47,75	40,14	40,63	41,67	32,3	51,34	49,42	51,65	48,91

Kadangi bandome pakeisti pigmentą TiO_2 , mums labai svarbus rodiklis yra baltumo laipsnis. 2.8 lentelės duomenys parodo kūno baltumą. Šio tyrimo metu baltumas nustatomas pagal atspindėtos šviesos srauto kiekį nuo bandinio, kai šviesos spindulys į bandinį krinta tam tikru kampu. Iš teorijos žinome, kad visiškai juodi kūnai sugeria visą šviesos srautą, o balti atspindi. Tad kuo didesnis atspindėtas srautas, tuo kūnas baltesnis. Pagal 2.8 lentelės duomenis galima daryti prielaidą, kad pridėjus į dažų mišinius „Daž 5“, „Daž 6“, „Daž 7“, „Daž 8“ fosfogipso, kaip užpildo, jie gaunami baltesni net už šabloninius dažus „Daž Šab“. Dažų receptūrose „Daž 1“, „Daž 2“, „Daž 3“, „Daž 4“, kur fosfogipsas naudojamas kaip pigmentas vietoje TiO_2 , dažai gaunami mažesnio baltumo laipsnio. Tad pagal šiuos duomenis galima daryti išvadą, kad fosfogipsas negali visiškai pakeisti titano dioksido. Palyginus bandinius „Daž 5“ su „Daž 7“ matoma, kad fosfogipsas su papildomais užpildais omyocarbu ir dolomitu gaunamas geresnis rezultatas, negu receptūroje, kur kaip užpildas naudojamas vien fosfogipsas. Lyginant bandinius, kur buvo imta 25g titano dioksido „Daž 5“, „Daž 7“, su bandiniais, kuriuose buvo 15g TiO_2 „Daž 6“, „Daž 8“ matoma, kad didesnis titano dioksido kiekis šiose receptūrose rodo geresnį baltumo laipsnį. Tačiau net esant mažesniai TiO_2 kiekiui „Daž 6“, „Daž 8“ gaunamas geresnis baltumo laipsnis už šabloninių dažų „Daž Šab“.

Viena pagrindinių dažų savybių yra jų dengiamumas. Tai yra dažų galimybė uždengti arba paslėpti dažomą paviršių. Naudojant geriau dengiančius dažus kartais reikia mažiau sluoksnių, taupomas brangus laikas, pinigai, išvengiama papildomo darbo. Dengiamumą pagerina didelis kiekis kokybiško pigmento, specialūs priedai, padedantys suformuoti vienodą dažų plėvelę, didelis

procentinis kiekis kietųjų dalelių dažuose. Visi šie priedai yra brangūs, todėl aukštos kokybės dažai kainuoja daugiau nei paprasti. Su tuo susijusi ir dažų išeiga, kuri yra dažniausiai nurodoma ant pakuotės ir rekomenduojama gamintojo. Neviršykite nurodytos išeiigos ir dažykite tokį plotą, koks nurodytas etiketėje, kitaip padengsite plonesniu sluoksniu nei rekomenduojama, dėl to suprastės dengiamumas. Tačiau norint nustatyti, koks dangiamumo sluoksnis reikalingas visiškai padengti paviršiui, buvo atliekamas tyrimas, kurio rezultatai pateikiami 2.9 lentelėje.

2.9 lentelė. Dažų dengiamumas.

Dažų pavadinimas	Daž Šab	Daž 1	Daž 2	Daž 3	Daž 4	Daž 5	Daž 6	Daž 7	Daž 8
Dengiamumas, kg/m ²	0,24	0,56	0,59	0,55	0,62	0,23	0,32	0,22	0,31

Pagal gautus rezultatus matoma, kad „Daž 1“, „Daž 2“, „Daž 3“, „Daž 4“ mišiniuose, kuriuose nebuvo dėta titano dioksido, dengiamumo rezultatai buvo prastesni negu mišiniuose, kuriuose buvo „Daž 5“, „Daž 6“, „Daž 7“, „Daž 8“. Tačiau receptūrose esant titano dioksido ir fosfogipso, dažų dengiamumas minimaliai pagerėjo lyginant su šabloniniais dažais. Vertinant receptūras „Daž 5“, „Daž 7“, kuriuose buvo toks pat TiO₂ kiekis, tik skyrėsi užpildų procentinė sudėtis, matoma, kad esant trims skirtingiems užpildams gaunamas geresnis rezultatas negu esant tik užpildui fosfogipsui. Tačiau didžiausią įtaką dažų dengiamumui turėjo titano dioksidas. Tačiau dėl procentinio titano dioksido kiekio dažuose dengiamumo savybės smarkiai nesiskyrė.

Tuomet šiems dažų mišiniams buvo atliekamas šlapio valymo testas, kuris parodo, kaip gerai dažai atlaiko mechaninį poveikį. Šio tyrimo rezultatai pateikiami 2.10 lentelėje.

2.10 lentelė. Dažų atsparumas šlapiam valymui.

Dažų pavadinimas	Daž Šab	Daž 1	Daž 2	Daž 3	Daž 4	Daž 5	Daž 6	Daž 7	Daž 8
Dažų sluoksnio sumažėjimas Po 200 ciklų	16 μm	23 μm	24 μm	22 μm	33 μm	15 μm	20 μm	14 μm	19 μm

Iš 2.10 lentelėje pateiktų duomenų matome, kad dažuose, kuriuose yra titano dioksido „Daž 5“, „Daž 6“, „Daž 7“, „Daž 8“ atsparumas šlapiajam valymui buvo geresnis lyginant su dažais „Daž 1“, „Daž 2“, „Daž 3“, „Daž 4“, kurie neturėjo savo sudėtyje TiO₂. „Daž 1“, „Daž 2“, „Daž 3“ esant skirtingoms proporcijoms užpildų omyocarbo bei dolomito, jų atsparumas neženkliai skyrėsi, kas leidžia daryti prielaidą, kad šių užpildų procentinė sudėtis mišinyje didelės įtakos neturi. Tačiau esant lygiam omyocarbo ir dolomito santykiui gaunamas geriausias atsparumas šlapiam valymui. Dažų mišiniuose „Daž 5“, „Daž 6“, „Daž 7“, „Daž 8“ esant TiO₂ gaunami antros klasės dažai, o tose receptūrose „Daž 1“, „Daž 2“, „Daž 3“, „Daž 4“, kuriose nebuvo pigmento titano dioksido, buvo gautas trečiosios klasės atsparumas šlapiajam valymui. Įvertinus dažų klases buvo toliau tęsiamas tyrimas, kiek ciklų šios dažų receptūros gali atlaikyti, nes pagal Vokišką dažų standartą

geriausios klasės dažai turi atlaikyti 10 000 ciklų. Atlikus tyrimus pagal vokišką standartą, kiek dažai gali atlaikyti ciklų esant gerai padengtam paviršiaus sluoksniui, buvo gauti rezultatai, kurie pateikti 2.11 lentelėje.

2.11 lentelė. Dažų atsparumas šlapiam valymui (iki kol pilnai nusitrins dažų sluoksnis).

Dažų pavadinimas	Daž Šab	Daž 1	Daž 2	Daž 3	Daž 4	Daž 5	Daž 6	Daž 7	Daž 8
Atlaikyta ciklų	8900	8700	8700	8800	8100	9000	8600	9100	8700

Pagal 2.11 lentelėje pateiktus duomenis „Daž Šab“, „Daž 1“, „Daž 2“, „Daž 3“, „Daž 4“, „Daž 5“, „Daž 6“, „Daž 7“, „Daž 8“ dažai atitinka 2 – 3 klases. Šie bandiniai neatlaikė 10 000 ciklų, tačiau gauti rezultatai vertinami labai gerai, nes šie dažai pirmiausia yra tekstūriniai ir turi grublėtą paviršiaus plotą, kas padidina paviršiaus trintį, bei geresnį šveitimosi laipsnį, antra, tekstūriniams dažams keliami mažesni reikalavimai dėl jų matiškumo laipsnio. Lyginant gautus duomenis matoma, kad „Daž 1“, „Daž 2“, „Daž 3“, „Daž 4“ rezultatai yra prastesni, kas leidžia daryti išvadą, kad dažai be titano dioksido su akrilo derva sudaro mažiau atsparią mechaniniam poveikiui plėvelę. Matoma, kad dažuose, kuriuose buvo vien fosfogipsas, „Daž 4“ atsparumas šveitimui buvo blogiausias. Tad dažų gamyboje pagal gautus rezultatus nepatartina naudoti fosfogipso, tiek kaip užpildo, tiek kaip pigmento savybes turinčio reagento, tačiau su pagamintais dažais galima dažyti objektus, kurie nekelia aukštų reikalavimų dažų mechaniniam atsparumui. Taigi fosfogipsinius dažus galima naudoti norint nudažyti pvz. gyvulinių fermų vidinius paviršius.

Su dažais taipogi buvo atlikti tyrimai norint nustatyti per kiek laiko šie dažai išdžiūsta pilnai, per kiek laiko susidaro pradinė dažų plėvelė, prie kurios jau nelimpa dulkės, prisilietus nenusidažo pirštai, kurią galima dažyti antrą kartą. Šie duomenys pateikiami 2.12 lentelėje.

2.12 lentelė. Dažų džiuvimo trukmė.

Dažų pavadinimas	Daž Šab	Daž 1	Daž 2	Daž 3	Daž 4	Daž 5	Daž 6	Daž 7	Daž 8
Minimali dažų plėvelė susidarė po.	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h
Dažai pilnai išdžiūvo po	12h	12h	12h	12h	12h	12h	12h	12h	12h

Iš 2.12 lentelėje pateikiamų duomenų matoma, kad tiek minimaliai plėvelei susidaryti, tiek pilnai išdžiūti dažams, nesvarbu nuo maišytų užpildų ir pigmentų santykio, reikalingas toks pats valandų kiekis. Tad pagal šiuos duomenis galima daryti išvadą, kad džiūvimo laikui įtaką daro akrilinė dispersija. Kadangi jos kiekis visuose dažų mišiniuose buvo vienodas, tai ir laikas, per kurį išdžiūsta dažai, yra identiškas.

Visų dažų mišiniams buvo atliktas klampumo tyrimas įsitikinti, kad dažai gavosi vienodos konsistencijos. Šio tyrimo rezultatai pateikiami 2.13 lentelėje

2.13 lentelė. Dažų klampa.

Dažų pavadinimas	Daž Šab	Daž 1	Daž 2	Daž 3	Daž 4	Daž 5	Daž 6	Daž 7	Daž 8
Klampa, dPa·s	17	18	18	18	20	19	19	18	18

Iš 2.13 lentelėje pateiktų duomenų matoma, kad „Daž 1“, „Daž 2“, „Daž 3“ mišiniuose, kuriuose buvo 25g fosfogipso, gavosi minimaliai tirštesni už šabloninius dažus. „Daž 4“ dažuose buvo gauta didžiausia klampa lyginant juos su kitomis receptūromis. „Daž 5“, „Daž 6“ receptūrose pamažinus 25g fosfogipso kiekį lyginant su „Daž 4“ dažų klampa mažėja kuriuose buvo didžiausias kiekis dihidračio fosfogipso. „Daž 7“, „Daž 8“ šių dažų mišiniuose yra 150 g fosfogipso, tačiau jų klampa gaunama tokia pati, kaip mišiniuose su 25g fosfogipso. Dėl ko galima daryti išvadą, kad nuo fosfogipso kiekio dažų mišinyje priklauso jų klampa, tačiau skirtumas yra minimalus.

Taipogi buvo paskaičiuotas dažų tankis, kuris parodytas 2.14 lentelėje

2.14 lentelė. Dažų tankis.

Dažų pavadinimas	Daž Šab	Daž 1	Daž 2	Daž 3	Daž 4	Daž 5	Daž 6	Daž 7	Daž 8
Tankis, kg/m ³	1438	1409	1406	1411	1380	1441	1422	1447	1428

Iš 2.14 lentelės duomenų galima daryti prielaidą, kad nuo dažų tankio priklauso dažų dengiamumo savybės. 2.14 lentelės duomenis lyginant su 2.9 lentele, kurioje pateikiami dengiamumo rezultatai matoma, kad kuo geresni dažų dengiamumo rezultatai, tuo dažų tankis buvo didesnis.

Tačiau „Daž 1“, „Daž 2“, „Daž 3“, „Daž 4“, „Daž 5“, „Daž 6“, „Daž 7“, „Daž 8“ receptūros neatitinka vieno labai svarbaus dažams aspekto. Jų galiojimo laikas yra labai trumpas, jau praėjus 30 parų nuo pagaminimo datos matomi pirmieji rūgimo požymiai. Praėjus 90 parų nuo pagaminimo datos dažai buvo visiškai surūgę ir nebetekę prieš tai lentelėse pateiktų savybių. Šis rūgimo laiko intervalas priklausė nuo fosfogipso kiekio dažų mišinyje. Kuo mažesnis fosfogipso kiekis buvo dažuose, tuo dažai ilgiau išliko nesurūgę. Tad tokius pagamintus dažus privaloma sunaudoti per 30 parų nuo pagaminimo dienos. Šias dažais padengi paviršiai per 30 parų atitinka aukščiau lentelėse pateiktas savybes ir šių savybių jau nekeičia.

Pagal gautus bandymų rezultatus galima daryti dalinę išvadą, kad iš darytų bandymų geriausiai šabloninių dažų savybes atitiko dažų mišiniai, kuriuose buvo titano dioksido („Daž 5“, „Daž 6“, „Daž 7“, „Daž 8“), jų baltumo tyrimai buvo artimiausi šabloninimas dažas. Atlikus dengiamumo bei atsparumo drėgnam valymui testus geriausi rezultatai buvo gauti „Daž 5“, „Daž 7“ lyginant su šabloniniais dažais. Šių dažų savybės buvo netgi minimaliai geresnės nei šabloninių dažų. „Daž 6“, „Daž 8“ dažų receptūros buvo labai panašios lyginant su šabloniniais dažais, nors savyje turėjo mažesnę kiekį pigmento titano dioksido. Lyginant dažų mišinius „Daž 1“, „Daž 2“, „Daž 3“, „Daž 4“ su šabloniniais dažais „Daž Šab“ jų baltumo savybės buvo prastesnės, taipogi blogesni rezultatai gauti atlikus dengiamumo bei atsparumo šlapiam valymui tyrimus. Tad galima daryti prielaidą, kad fosfogipsas, kaip pigmentas baltų tekstūrinių dažų gamyboje naudojant jį vietoje

TiO₂, netinkamas. Tačiau naudojant fosfogipsą kaip užpildą, galima sumažinti pigmento TiO₂ kiekį dažuose, bei pagaminti minimaliai baltusnius dažus (lyginant su šabloniniais dažais).

2.3.3. Dažų gamyboje galimi naudoti konservantai

Norint pagaminti visus reikalavimus atitinkančius dažus reikalingas papildomas konservantas, kuris neleistų dažams gesti. Tad buvo daromi tolimesni eksperimentai norint išsiaiškinti, kokias medžiagas galima naudoti, kad dažai nebesugestų ir išlaikytų savo savybes bent metus laiko nuo pagaminimo.

Tiriant kokias medžiagas galima naudoti norint pašalinti šį dažų trūkumą (trumpą galiojimo laiką) buvo bandoma:

- 1) didinti KOH koncentraciją, bei kiekį.
- 2) bandomi brangūs dažų pramonėje naudojami konservantai. Šie konservantai nekeičia dažų savybių, tačiau neleidžia susidaryti tinkamai terpei mikroorganizmams daugintis bei pūdyti dažus.
- 3) kaip konservantą naudoti negesintas kalkes, kurios galimai dar gali pagerinti dažų savybes, nes pagal literatūroje pateiktus duomenis yra dažai, kurie gaminami iš kalkių.

Pirmiausia buvo daromi tyrimai naudojant skirtingų koncentracijų kalio šarmo tirpalus naudojantis prieš tai darytų tyrimų 4 „Daž 5“, „Daž 6“, „Daž 7“, „Daž 8“ dažų, kurių savybės buvo geriausios, sudėtis.

2.15 lentelėje keičiamas tik kalio šarmo tirpalo koncentratas nuo 30 iki 50 % jo į dažų sudėtį dedama tik 0,2 %. Kalio šarmo tirpalo koncentracijos daugiau didinti nebegalima nes, didesnės koncentracijos KOH pradeda bloginti akrilo dervai reikalingas chemines savybes, padidinus koncentraciją virš 50% KOH, dažų homogenizavimosi laipsnis mažėja, blogėja bermakolio (celiuliozės) tirpimas vandenyje.

Pagal 2.15 lentelėje pagamintiems dažų mišiniams buvo daromi pH tyrimai jie pateikiami 2.16 lentelėje. Šie tyrimai buvo daromi iškart po dažų pagaminimo, tuomet praėjus 30 parų po dažų pagaminimo ir 90 parų po dažų pagaminimo.

Visi pagaminti dažų mišiniai po 30 parų rodė teigiamus rezultatus. Tiek jų pH buvo silpnai šarminė, tiek nebuvo matyti jokių gedimo požymių. Tačiau po 90 parų atkimšus šių dažų mėginius buvo jaučiamas nemalonus kvapas, matėsi pelėsinis grybas ant dažų paviršiaus. Tad šie dažai buvo sugedę ir netinkami naudojimui. Tai parodo ir lengvai šarminė terpė artima neutraliai terpei. Dar labiau KOH kiekio didinti negalima, nes prastėja kitų reagentų, skirtų pagaminti dažus, savybės. Tad šių dažų gamyboje netinkamas didesnės koncentracijos KOH, naudojant jį kaip konservantą.

Atliekant bandymus su pramoniniais konservantais, įdedant jų į mišinį 3 % nuo bendros dažų masės, buvo gauti negendantys dažai, kurie po devyniasdešimties parų dar nebuvo sugedę, tačiau šie konservantai yra labai brangūs, o mano darbo tikslas yra pagaminti pigesnius dažus nei šabloniniai dažai, išlaikant tokias pat dažų savybes arba jas pagerinant, tad kaip konservantą buvo pasirinkta naudoti negesintas kalkes. Sekančio eksperimento metu buvo gaminami dažai į jų sudėtį pridėdant negesintų kalkių, siekiant išsiaiškinti, ar dažai nebeges, pridėjus į juos šio konservanto.

2.15 lentelė. Dažų mišiniai su skirtingais kiekiais KOH % ir g (500 g dažų gauti).

Dažų pavadinimas	Daž5–1	Daž 5–2	Daž 5–3	Daž 6–1	Daž 6–2	Daž 6–3	Sudėtis,%
H ₂ O	120	120	120	120	120	120	24
Bermakol 1000	2	2	2	2	2	2	0,4
KOH 30%	1	—	—	1	—	—	0,2
KOH 40%	—	1	—	—	1	—	0,2
KOH 50%	—	—	1	—	—	1	0,2
Dispergantas Oratan 4045	1	1	1	1	1	1	0,2
Putų slopiklis faomas	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1
TiO ₂	25	25	25	15	15	15	55
Fosfogipsas	250	250	250	250	250	250	
Omyocarb	—	—	—	5	5	5	
Dolomitas	—	—	—	5	5	5	
Akrilas	100	100	100	100	100	100	20
Tirštiklis	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1
Dažų pavadinimas	Daž7–1	Daž 7–2	Daž 7–3	Daž 8–1	Daž 8–2	Daž 8–3	Sudėtis,%
H ₂ O	120	120	120	120	120	120	24
Bermakol 1000	2	2	2	2	2	2	0,4
KOH 30%	1	—	—	1	—	—	0,2
KOH 40%	—	1	—	—	1	—	0,2
KOH 50%	—	—	1	—	—	1	0,2
Dispergantas Oratan 4045	1	1	1	1	1	1	0,2
Putų slopiklis faomas	0,5	25	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1
TiO ₂	25	25	25	15	15	15	55
Fosfogipsas	150	150	150	150	150	150	
Omyocarb	50	50	50	55	55	55	
Dolomitas	50	50	50	55	55	55	
Akrilas	100	100	100	100	100	100	20
Tirštiklis	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1

2.16 lentelė. pH rodikliai.

Dažų pavadinimas	Daž 5-1	Daž 5-2	Daž 5-3	Daž 6-1	Daž 6-2	Daž 6-3	Daž 7-1	Daž 7-2	Daž 7-3	Daž 8-1	Daž 8-2	Daž 8-3
Praėjus 0 parų	8,82	8,99	9,13	8,67	8,75	8,87	9,18	9,23	9,39	8,74	8,88	9,27
Praėjus 30 parų	8,18	8,22	8,24	8,19	8,22	8,2	8,01	8,1	8,14	8,17	8,24	8,23
Praėjus 90 parų	7,43	7,57	7,6	7,47	7,55	7,59	7,15	7,24	7,26	7,46	7,57	7,58

Šiam bandymui buvo parinkta pagal 2.8, 2.9, 2.10 lenteles geriausius baltumo bei mechaninio atsparumo rezultatus davusi receptūra, kuri yra „Daž 7“. 2.17 lentelėje pateikiami dažų mišiniai, į kuriuos yra pridėta negesintų kalkių, bei skirtingas kiekis titano dioksido.

2.17 lentelė. Dažų cheminė sudėtis su priedu CaO % ir g (500 g dažų gauti).

Dažų pavadinimas	Daž Šab	Daž 7-1	Daž 7-2	Daž 7-3	Daž 7-4	Daž 7-5	Sudėtis,%
H ₂ O	120	120	120	120	120	120	24
Bermakol 1000	2	2	2	2	2	2	0,4
KOH 20%	1	2	2	2	2	2	0,4
Dispergantas Oratan 4045	1	1	1	1	1	1	0,2
Putų slopiklis faomas	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1
TiO ₂	25	25	20	15	10	5	55
Fosfogipsas su 5% CaO priemaišų	—	150	155	160	165	170	
Omycarb	125	50	50	50	50	50	
Dolomitas	125	50	50	50	50	50	
Akrilas	100	100	100	100	100	100	20
Tirštiklis	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Atlikus eksperimentą, kur į fosfogipsą buvo įdėta 5 % negesintų kalkių nuo bendro fosfogipso kiekio ir užmaišius dažus buvo padarytas pH tyrimas, kurio metu buvo tikrinama dažų pH iškart po pagaminimo, tuomet praėjus 30 parų ir 90 parų nuo pagaminimo datos. Šio ekperimento duomenys pateikiami 2.18 lentelėje.

2.18 lentelė. pH rodikliai.

Dažų pavadinimas	Daž 7-1	Daž 7-2	Daž 7-3	Daž 7-4	Daž 7-5
Praėjus 0 parų	9,04	9,06	9,05	9,07	9,08
Praėjus 30 parų	8,58	8,59	8,62	8,64	8,67
Praėjus 90 parų	8,2	8,22	8,23	8,25	8,29

2.18 lentelėje matoma, kad visų receptūrų pH buvo silpnai šarminis tarp 8,2 – 8,29. „Daž 7-1“, „Daž 7-2“, „Daž 7-3“, „Daž 7-4“, „Daž 7-5“ pagaminti dažai nesugedo per 90 parų. Šie dažai buvo laikomi toliau ir dar kart atkimšti patikrint ar nesugedo po 210 parų, tačiau dažai buvo tik išsisluoksniavę ir sutirštėję. Jokių gedimo požymių nebuvo pastebėta. Šiuos dažus atskiedus 50ml distiliuoto vandens bei juos vėl išmaišius, buvo gautas toks pat dažų tirštumas bei konsistencija.

Kadangi šio darbo tikslas yra pagaminti baltus dažus naudojant kuo mažiau titano dioksido. Pamačius, kad naudojamas konservantas CaO sustabdo gedimo procesus, galima toliau tirti dažų fizikines ir mechanines savybes, patikrinti, ar naudojant dažų sudėtyje negesintas kalkes galima gauti panašios kokybės dažus kaip šabloniniai dažai. Tad su jau praskiestais dažais toliau buvo atliekami baltų dažų kokybės nustatymo tyrimai.

2.4. Dažų gamyba naudojant fosfogipsą ir 5 % CaO mišinį kaip užpildą

Pagal pateiktus duomenis 2.17 lentelėje matoma, kad dažų receptūroje buvo mažinamas TiO₂ kiekis, tačiau tokiu pačiu procentu padidinamas fosfogipso kiekis, kad bendras užpildų ir pigmento kiekis sudarytų 55 % dažų masės. Šiuose receptūros didžiąją užpildo dalį sudaro fosfogipsas, tai yra du trečdaliai nuo bendro užpildo kiekio dažuose. Toliau atkartoti tie patys tyrimai (pH, spalvos rodiklis CIE L*, a*, b* sistemoje, dažų blizgesys, dažų baltumo laipsnio nustatymas, dengiamumas, atsparumas šlapiam valymui, dažų klampa, tankio nustatymas).

Iš 2.18 lentelės duomenų matoma, kad naudojant CaO, pH yra silpnai šarminis, ko pasekoje, terpė nepasidaro tinkama veistis mikroorganizmams dažuose, toks dažų pH užtikrina šių mišinių ilgaamžiškumą. Šie dažai yra nesurūgę praėjus 210 parų nuo jų pagaminimo datos. Pagal šį rodiklį galima daryti prielaidą, kad jie išbus nesurūgę bent du metus nuo pagaminimo datos ir išlaikys savo dažančiąsias savybes. Tokie dažai atitinka minimalius dažų ilgaamžiškumo standartus.

2.19 lentelė. Spalvos rodikliai CIE lab sistemoje.

Dažų pavadinimas	Daž 7-1	Daž 7-2	Daž 7-3	Daž 7-4	Daž 7-5
L*	93,42	93,35	88,48	82,11	81,74
a*	-0,24	-0,2	-0,19	-0,18	-0,16
b*	4,3	4,98	4,8	5,28	5,31

Lyginant šabloninių dažų „Daž Šab“ spalvos rodiklį, kuris pateiktas 2.6 lentelėje su „Daž 7-1“, „Daž 7-2“, „Daž 7-3“, „Daž 7-4“, „Daž 7-5“ duomenimis iš 2.19 lentelės matoma, kad esant iki 15g TiO₂ dažuose jų baltumas CIE L* a* b* sistemoje gaunamas geresnis negu šabloninių dažų. Pagal 2.19 lentelės duomenis galima daryti išvadą, kad į dažų mišinį pridėjus negesintų kalkių, jos dažų sudėtyje panaudojamos ne tik kaip konservanto savybes turintis reagentas, bet ir pigmento savybių turinti cheminė medžiaga. Pagal CIE L* a* b* sistemą galima daryti išvadą, kad naudojant

CaO galima mažinti titano dioksido kiekį dažų mišinyje ir gauti tokio pat baltumo vandens pagrindo silikatinis tekstūrinis dažus. Lyginant „Daž 7–4“ „Daž 7–5“, kuriuose atitinkamai buvo 10g ir 5g TiO₂ su šabloniniais dažais matoma, kad jų L* yra neženkliai prastesnis negu šabloninių L*=83,63. Tęsiant tyrimus buvo atliktas dažų blizgumo tyrimas, kurio rezultatai pateikiami 2.20 lentelėje.

2.20 lentelė. Matiškumo rodikliai.

Dažų pavadinimas	Daž 7–1	Daž 7–2	Daž 7–3	Daž 7–4	Daž 7–5
Blizgumas, G	2,4	2,45	2,45	2,5	2,5

Lyginant 2.20 lentelėje pateiktus duomenis su 2.7 lentelėje pateiktais šabloninių dažų duomenimis matoma, kad šių „Daž 7–1“, „Daž 7–2“, „Daž 7–3“, „Daž 7–4“, „Daž 7–5“ blizgumas yra didesnis. Šis rodiklis parodo, kad gauti dažai turi mažiau grublėtą paviršių, t.y visų šių dažų paviršius yra lygesnis, gaunama lygesnė tekstūra. Pagal 2.20 lentelėje gautus duomenis matoma, kad matiškumui įtaką turi didesnis fosfogipso kiekis sumaišytas su negesintomis kalkėmis. Tačiau blizgumo rodiklis ženkliai nesiskyrė nuo 2.7 lentelėje pateiktų dažų mišinių, šis rodiklis pagal LST Standartą atitinka matinius dažus. Tad galima daryti išvadą, kad didžiausią įtaką dažų blizgumui turi užpildų susmulkinimo laipsnis. Šis laipsnis dažams suteikia norimą struktūrą. Kuo smulkiau bus sumaltos medžiagos, tuo blizgesnis ir mažiau nelygumų turintis paviršius bus gautas. 2.21 lentelėje pateikiami duomenys, kurie parodo, kokio grynumo baltos spalvos dažai buvo gauti.

2.21 lentelė. Baltumo laipsnis.

Dažų pavadinimas	Daž 7–1	Daž 7–2	Daž 7–3	Daž 7–4	Daž 7–5
Baltumo rodiklis, WE	64,16	67,71	51,25	45,81	43,11

Lyginant 2.8 lentelės duomenis su 2.21 lentelės duomenimis matoma, kad „Daž 7–1“, „Daž 7–2“, „Daž 7–3“ mišiniai turėjo geresnį baltumo rodiklį už šabloninių dažų „Daž Šab“, kuris buvo WE=47,75, tad galima daryti prielaidą, kad užpildas dihidratis fosfogipsas sumaišytas su 5 % negesintų kalkų pagerina dažų spalvotumo savybes. Iš to galima daryti išvadą, kad naudojantis „Daž 7–3“ receptūra galima atpiginti dažus, nes nereikės naudoti tiek daug titano dioksido norint gauti reikiamą baltumą. Žinoma „Daž 7–3“ receptūra neženkliai pablogino matiškumo savybes, tačiau, jas galima koreguoti pakeitus užpildų medžiagų smulkumo laipsnį. Vienas iš svarbiausių dažų rodiklių yra dengiamumas. Šis dažų rodiklis parodo dažų ekonomiškumą ir kokybę. 2.22 lentelėje pateikiami „Daž 7–1“, „Daž 7–2“, „Daž 7–3“, „Daž 7–4“, „Daž 7–5“ mišinių dengiamumo rodikliai.

2.22 lentelė. Dažų dengiamumas.

Dažų pavadinimas	Daž 4–1	Daž 4–2	Daž 4–3	Daž 4–4	Daž 4–5
Dengiamumas, kg/m ²	0,19	0,23	0,24	0,29	0,36

Pagal 2.22 lentelėje pateiktus duomenis matoma, kad „Daž 7–1“, „Daž 7–2“ mišinių dengiamumas buvo gautas geresnis lyginant juos su 2.9 lentelėje pateiktais šabloninių dažų „Daž Šab“

dengiamumu. „Daž 7–3“ receptūros dengiamumas gautas toks pat, kaip ir šabloninių dažų, t.y. 0,24 g/m². „Daž 7–4“ „Daž 7–5“ pagal šių dažų dengiamumus galima daryti išvadą, kad negesintos kalkės neženkliai gerina dažų dengiamumą, tačiau visgi didžiausią įtaką dengiamumui turi titano dioksidas. Sumažinus šio pigmento kiekį iki 2 % ženkliai didėja reikalingų dažų kiekis norint pilnai padengti paviršių. Pagal 2.22 lentelėje matomus duomenis galima daryti išvadą, kad į dažų užpildą pridėjus 5 % negesintų kalkių nuo dihidračio fosfogipso kiekio gaunami tokie rezultatai:

- a) Naudojant 4 – 5 % titano dioksido dažuose gaunamas geresnis dengiamumo rodiklis.
- b) Naudojant 3 % TiO₂ gaunamas toks pat, kaip ir šabloninių dažų dengiamumas.
- c) Naudojant mažiau 3 % TiO₂ gaunami prastesni dengiamumo rodikliai.

Norint patikrinti ar dažų receptūrose naudojant CaO pagerėja šių dažų atsparumas mechaniniam poveikiui, buvo atliktas dažų atsparumo šlapiam valymui tyrimas, kurio rezultatai pateikiami 2.23 lentelėje.

2.23 lentelė. Dažų atsparumas šlapiam valymui.

Dažų pavadinimas	Daž 7–1	Daž 7–2	Daž 7–3	Daž 7–4	Daž 7–5
Dažų sluoksnio sumažėjimas po 200 ciklų	0,13 μm	0,14 μm	0,16 μm	0,22 μm	0,26 μm

Pagal 2.23 lentelėje matomus duomenis galima teigti, jog į dažus įdėjus 15g – 25g titano dioksido pagal LST standartus jie gaunami 2 – os klasės. Dedant mažiau negu 10 gramų titano dioksido gaunami jau prastesnės kokybės dažai, kurie LST standartuose atitinka trečią klasę. Lyginant 2.23 lentelėje pateikiamus duomenis su 2.10 lentelėje pateikiamais šabloniniais dažais ir „Daž 7“ receptūromis galima matyti, kad „Daž Šab“ atsparumą atitinka dažai „Daž 7–3“, kurie savo sudėtyje turi 2 % mažiau titano dioksido negu šabloniniai dažai. Matoma, kad „Daž 7“ dažų atsparumas šlapiam valymui atitinka „Daž 7–2“ dažai, kuriuose yra 1 % mažiau TiO₂. Tad pagal 2.23 lentelėje gautus duomenis galima daryti išvadą, kad dažų sudėtyje naudojant negesintas kalkes, jie gaunami atsparesni mechaniniam poveikiui. Toliau buvo atliktas tyrimas pagal Vokišką standartą, kiek dažai iš viso gali atlaikyti valymo ciklą. Šie duomenys pateikiami 2.24 lentelėje.

2.24 lentelė. Dažų atsparumas šlapiam valymui iki kol pilnai nusitrins dažų sluoksnis

Dažų pavadinimas	Daž 7–1	Daž 7–2	Daž 7–3	Daž 7–4	Daž 7–5
Atlaikyta ciklų	9700	9500	9000	8700	8300

Lyginant 2.11 lentelėje ir 2.24 lentelėje gautus duomenis galima daryti išvadą, kad dažai, kuriuose yra negesintų kalkių gaunami geresnės kokybės, jų atsparumas mechaniniam poveikiui yra geresnis lyginant su dažais, kuriuose nėra CaO. Šabloninių dažų atsparumas gaunamas 8900 ciklų iki visiško nusitrynimo šabloniniuose dažuose yra 25g TiO₂, kas yra 5 % artimiausias šiam rezultatui gaunamas „Daž 7–3“ mišinio rezultatas, kuris yra 9000 ciklų. „Daž 7–3“ receptūroje yra 3 % t.y. 15g TiO₂, tad sumažinus 2 % titano dioksido kiekį dažuose gaunamas minimaliai geresnis atsparumas mechaniniam poveikiui, negu šabloninių dažų „Daž Šab“. „Daž 7–1“, „Daž 7–2“ receptūrų rezultatai buvo gauti geresni negu šabloninių dažų, kas leidžia daryti išvadą, kad

naudojant 4 – 5 % titano dioksido bei 5 % negesintų kalkių ir dihidračio fosfogipso mišinį, galima pagaminti kokybiškesnius dažus. Tokie procentai pagerina gaminamų dažų savybes. „Daž 7–3“ mišinio parametrai atitinka šabloninių dažų parametrus, tačiau juose naudojama 2 % mažiau TiO_2 . Tad šių dažų gamyba yra pigesnė dėl jų receptūroje naudojamų didesnio kiekio pigesnių reagentų. „Daž 7–4“ „Daž 7–5“ dažai savo sudėtyje turi atitinkamai 2 % ir 1 % TiO_2 tačiau jų savybės lyginant su šabloniniais dažais yra minimaliai prastesnės.

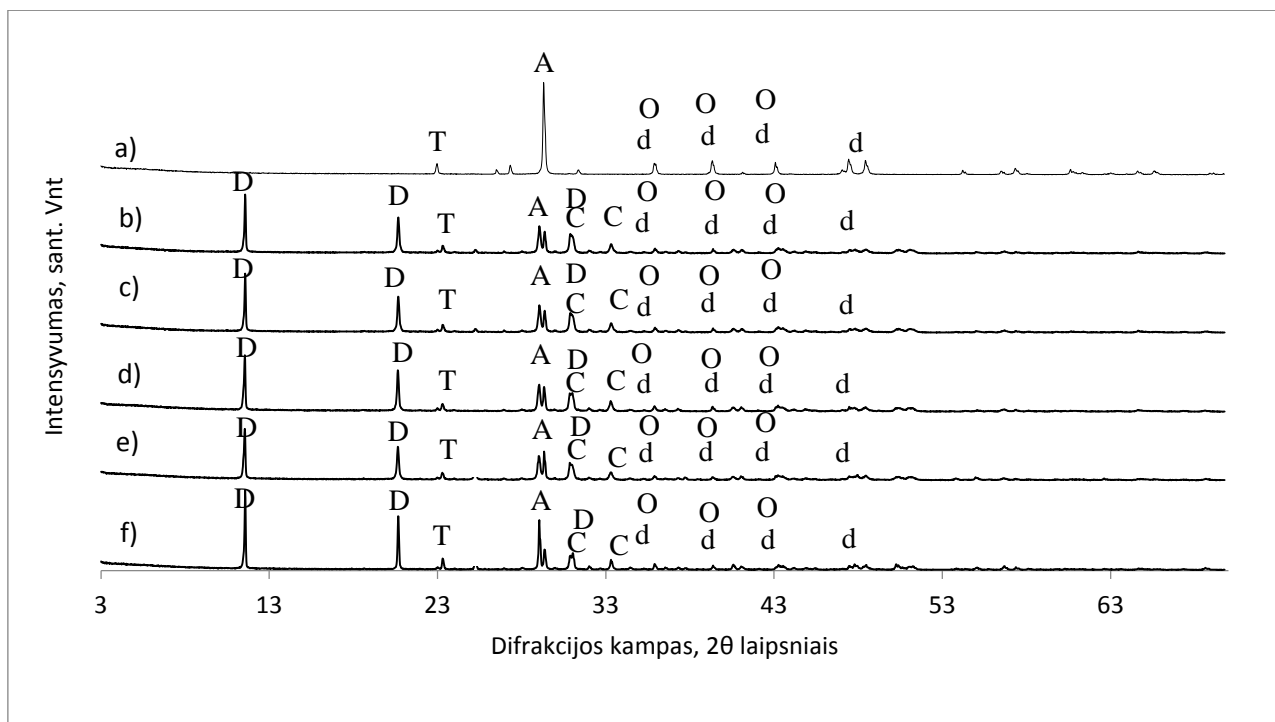
Su šiais dažais „Daž 7-1“, „Daž 7-2“, „Daž 7-3“, „Daž 7-4“, „Daž 7-5“ taipogi buvo atlikti tyrimai norint nustatyti, per kiek laiko šie dažai išdžiūsta pilnai, bei kiek laiko reikia, jog susidarytų pradinė dažų plėvelė ant kurios galima dažyti antrą kartą. Ar per tokį patį laiką dažai išdžius lyginant juos su dažais kuriuose nėra CaO. 2.25 lentelėje pateikiami duomenys, per kiek laiko šie dažai išdžiūvo pilnai, ir per kiek laiko susidarė pradinė dažų plėvelė, prie kurios nelimpa dulkės bei jinai netepa pirštų.

2.25 lentelė. Dažų džiuvimo trukmė.

Dažų pavadinimas	Daž 7–1	Daž 7–2	Daž 7–3	Daž 7–4	Daž 7–5
minimali dažų plėvelė susidarė po	40 min	40 min	40 min	40 min	40 min
Dažai pilnai išdžiūvo po	12 h	12 h	12 h	12 h	12 h

Lyginant 2.12 lentelės duomenis su 2.25 lentelės duomenimis matoma, kad pradinės dažų plėvelės formavimosi greitis sutrumpėjo 20 minučių. Galimai tam įtakos turi negesintos kalkės, kurios nusigesusios dažų gamybos proceso metu padeda jiems greičiau džiūti, bei dėl savo gesinimosi metu išskiriamos šilumos iš dažų pašalina minimalų kiekį vandens. Tad pradiniam dažų sluoksniui susiformuoti reikia išgarinti mažiau vandens, taip pat jau po 40 minučių prie šių dažų nebelimpa dulkės bei galima juos liesti pirštais, nebijant išsitepti. Tačiau pilnai dažams išdžiūti reikia lygiai tiek pat laiko, kaip ir dažams be negesintų kalkių. Tačiau su šiais dažais galima greičiau užtepti antrąjį dažų sluoksnį, ko pasekoje dažomas paviršius yra greičiau padengiamas reikalingu dažų sluoksniu.

Norint patikrinti dažų sudėties skirtumus ir ar negesintos kalkės pilnai nusigesino, buvo atliekama rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės tyrimas, kuris pateiktas 2.5 paveiksle.



2.5 pav. Pagamintų dažų bandinių rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizės kreivės a) „Daž Šab“, b) „Daž 7-1“ c) „Daž 7-2“ d) „Daž 7-3“ e) „Daž 7-4“ f) „Daž 7-5“.

Žymenys: D – dihidratis fosfogipsas $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, T – TiO_2 , A – akrilinė dispersija, C – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, O – omyocarbas CaCO_3 , d – dolomitas $\text{CaMg}(\text{CO})_3$.

Padarius šį tyrimą matoma, kad dažų sudėtyje atsirado gesintų kalkių bei užpildo dihidračio visi D žymeniu pažymėti pikai atitinka etaloninį dihidratį fosfogipsą ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Iš šios rentgenogramos matomi ir rentgenogramoje atisradę nugesintų kalkių pikai, kas parodo, kad kalkės pilnai nusigesino, kurių užpilde buvo 5 % nuo bendro dihidračio fosfogipso kiekio.

Kaip prieš tai minėta, po 210 parų paimti dažai buvo skiedžiami 50 ml vandens iki reikiamos klampos, tačiau atskiedus dažus buvo daromas vaizdinis vertinimas. Tad norint įsitikinti, kad dažai gauti tokio pat klampumo, buvo atliekamas klampumo tyrimas. Šio tyrimo rezultatai pateikiami 2.26 lentelėje.

2.26 lentelė. Dažų klampa.

Dažų pavadinimas	Daž 7-1	Daž 7-2	Daž 7-3	Daž 7-4	Daž 7-5
Klampa, dPa·s	19	19	20	20	21

Pagal 2.26 lentelėje esančius duomenis matoma, kad „Daž 7-1“, „Daž 7-2“, „Daž 7-3“, „Daž 7-4“, „Daž 7-5“ dažai gauti klampesni už šabloninius dažus, nors vaizdiškai klampa atrodo panaši. Tačiau matoma, kad dažų receptūroje didėjant fosfogipso kiekiui, maišytam su 5 % negesintų kalkių, dažų klampumas didėja. Tad galima daryti išvadą, kad nuo kalkių kiekio dažuose priklauso dažų klampa. Norint palyginti dažus be kalkių ir su jomis, buvo atliktas ir tankio tyrimas, kuris pateikiamas 2.27 lentelėje.

2.27 lentelė. Dažų tankis.

Dažų pavadinimas	Daž 7-1	Daž 7-2	Daž 7-3	Daž 7-4	Daž 7-5
Tankis, kg/m ³	1456	1441	1438	1431	1419

2.27 lentelėje gauti duomenys rodo, kad dažų tankis daro įtaką dažų dengiamumui. Lyginant, 2.9, 2.14 2.22, 2.27 lentelių duomenis matoma, kad dažų dengiamumas turi priklausomybę nuo dažų tankio. Pvz „Daž Šab“ dengiamumas yra 0,24 kg/m² ir gautas tankis yra lygus 1438 kg/m³, toks pat tankis $\rho=1438$ kg/m³ bei dengiamumo rodiklis 0,24 kg/m² buvo gautas ir „Daž 7-3“ dažuose.

Atlikus visus šiuos tyrimus, galima daryti išvadą, kad dažų mišinyje naudojant nedidelį kiekį CaO galima pagaminti dažus, kurie savo fizikinėmis ir mechaninėmis savybėmis atitinka šabloninius dažus. „Daž 7-3“ pagal šią receptūrą dažai gaunami minimaliai kokybiškesni už šabloninius dažus, „Daž 7-3“ šių dažų baltumo rodiklis yra didesnis, atsparumas šlapiam valymui geresnis, dengiamumas toks pat kaip ir šabloninių dažų. Tad galima daryti išvadą, jog kainos ir kokybės atžvilgiu pavyko pagaminti geresnius dažus.

2.5. Preliminarus gaminio savikainos skaičiavimas

Kadangi dažų gamybai buvo pasirinkta „Daž 7-3“ receptūra, kuri atitinka šabloninių dažų fizikines ir mechanines savybes, reikia įvertinti, ar gauta dažų receptūra tikrai yra pigesnė negu šabloninių dažų „Daž Šab“ receptūra. Tam reikia įvertinti reagentų kainas. Tačiau daugelio reagentų kiekiai yra tokie patys, išskyrus skirtingus pigmentų ir užpildų procentinius kiekius. Tad ar gavosi pigesni dažai vertinsime tik pagal titano dioksido, negesintų kalkių, omyocarbo, dolomito, bei fosfogipso kiekius dažuose.

2.28 lentelė. Užpildų ir pigmentų kainos.

Dažų komponentai	TiO ₂	CaO	Omyocarb	Dolomitas	Fosfogipsas
1 kg kaina, €	16	0,2	0,02	0,02	0,01

2.28 lentelėje rodomi duomenys yra apskaičiuoti pagal internete pateikiamas kiekvienos medžiagos kainas. Dolomitas ir omyocarb, pagal reikiamas frakcijas, yra pardavinėjamas šių medžiagų karjeruose. Šios medžiagos yra pardavinėjamos tonomis, tad jeigu viena tona medžiagos kainuoja 20 €, tai gaunama, kad vienas kilogramas medžiagos kainuoja du centus. Kalkės pardavinėjamos maišais po 20 kg ir vienas maišas kainuoja 4 €, tad gaunama, kad 1 kilogramo kaina yra dvidešimt centų. Kadangi dihidratis fosfogipsas yra atlieka tai ši medžiaga yra nemokama, tačiau kainuoja fosfogipso transportavimas iki reikiamos vietos. Įvertinus, kad transportavimo išlaidos būtų apie 200 € atgabenti 20 tonų medžiagos, gaunama vieno kilogramo kaina yra 1 centas. Tuomet vertinama, kiek kiekvienos medžiagos reikės norint pagaminti 100 kilogramų dažų 2.28 lentelėje pateikiami reikalingi reagentų kiekiai 100 kg dažų pagaminti.

2.29 lentelė. 100 kg dažų pagaminti reikalingi reagentų kiekiai kilogramais.

Dažų komponentai	TiO ₂	CaO	Omyocarb	Dolomitas	Fosfogipsas
Daž Šab; kg	5	—	25	25	—
Daž 7-3; kg	3	1,6	10	10	30,4

Pagal 2.28 ir 2.29 lentelės duomenis galima apskaičiuoti kokia bus šių lyginamų dažų kaina „Daž Šab“ ir „Daž 7-3“ norint pagaminti 100 kilogramų dažų.

Apskaičiavimai

$$\text{Daž Šab}=(5\cdot 16)+(25\cdot 0,02)+(25\cdot 0,02)=81\text{€}$$

$$\text{Daž 7-3}=(3\cdot 16)+(1,6\cdot 0,2)+(10\cdot 0,02)+(10\cdot 0,02)+(30,4\cdot 0,01)=49,02\text{€}$$

Apskaičiavus vienų ir kitų dažų kaina esant skirtingoms dažų receptūroms, galima apskaičiuoti, kiek dažai yra pigesni vieni už kitus.

$$81 - 49,02=31,98\text{€} \sim 40\%$$

Iš gautų rezultatų matoma, kad dažų kaina naudojant „Daž 7-3“ receptūrą yra apie 40 % mažesnė negu naudojant „Daž Šab“ receptūrą. Tad galima daryti išvadą, kad sumažinus 2 % TiO₂ kiekį dažų gamyboje ir pridėjus į dažus fosfogipso, maišyto su 5 % CaO, gaunami beveik perpus pigesni dažai, kurių kokybe yra tokia pati, kaip pramonėje gaminamų šabloninių dažų.

2.6. Gautų dažų trumpas aprašymas

Atlikus tyrimus galima preliminariai įvertinti dažus. Rementis standartais ir gautais tyrimų rezultatais, galima daryti prielaidą, kad mūsų dažai atitinka LST standartus. Pagal juos sudarytas mano pagamintų dažų įvertinimo aprašymas.

Trumpas aprašymas: normalaus dengiamumo, atsparūs plovimui, visiškai matiniai, tekstūriniai, balti dažai.

Galimos naudojimo sritys: skirti tinko, gipso, tapetų, kitų mineralinių paviršių dažymui vidaus patalpose.

Savybės: skiedžiami vandeniu, gerai dengiantys paviršių, sudaro visiškai matinę, tekstūrinę, atsparią plovimui dažų plėvelę.

Paviršiaus paruošimas: dažomi paviršiai turi būti švarūs, tvirti ir sausi.

Dažymo sąlygos: šiais dažais patartina dažyti +20 °C temperatūroje esant 65 % santykiniam oro drėgnumui.

Dažymas: patartina dažyti du sluoksnius, teptuku arba voleliu.

Džiuvimo trukmė: esant +20 °C temperatūrai 65 % santykiniam oro drėgnumui nelimpa po 40 minučių. Pilnai dažų sluoksnis išdžiūsta per 12 h

Spalva: Balta.

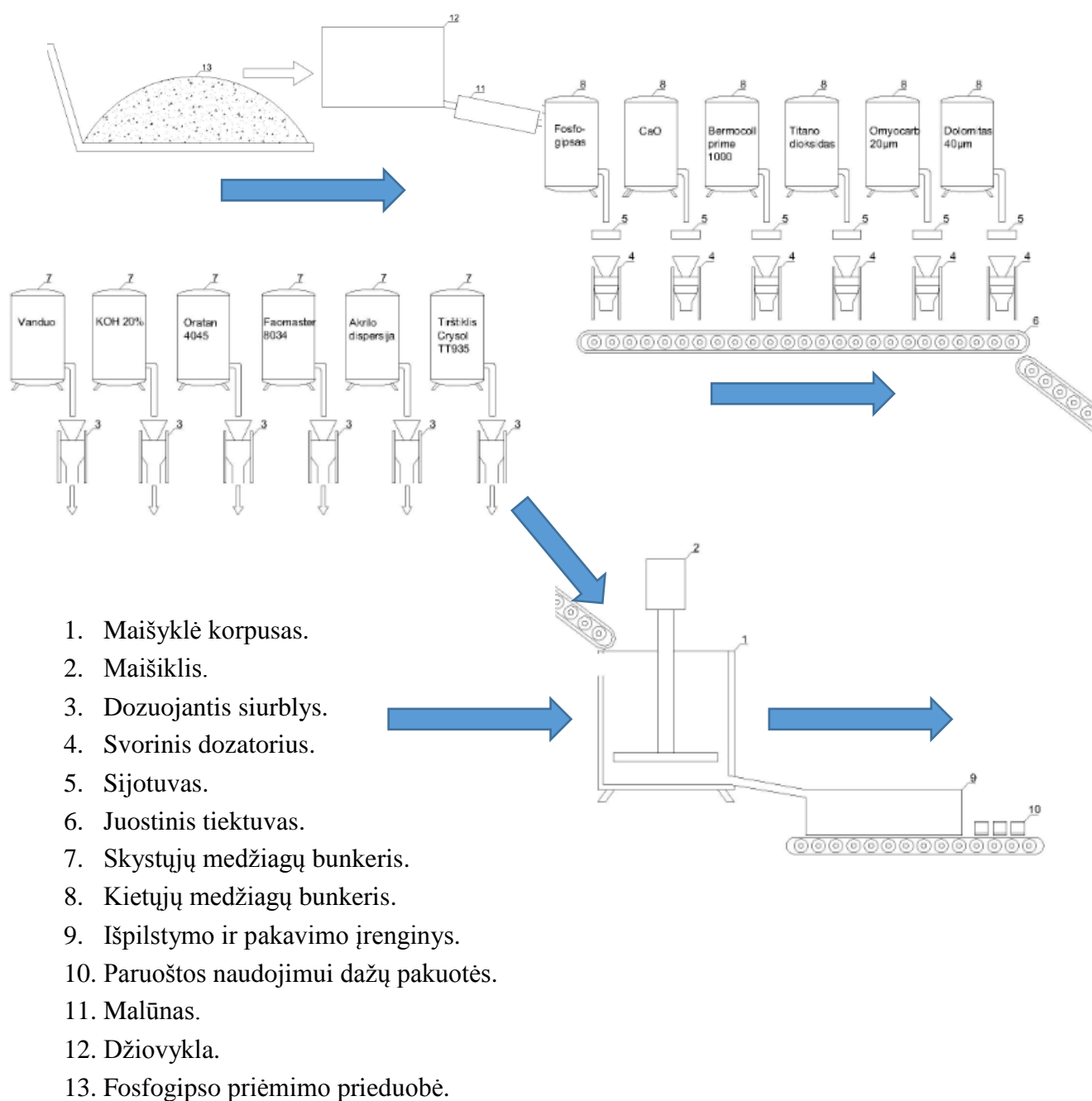
Laikymo sąlygos: ne žemesnėje kaip +5 °C ir ne aukštesnėje kaip +30 °C temperatūroje sandariai uždarytame inde.

Techniniai duomenys: rišamoji medžiaga – akrilinė dispersija, nelakiųjų medžiagų kiekis pigmentų ir užpildų – 55 %, tankis 1438 kg/m³, pagal atsparumą drėgnam valymui (LST EN 13300) dažai atitinka 2 –ą klasę, skiediklis – vanduo.

Aplinkos ir darbo sauga: nepilti dažų į kanalizacijos sistemas, vandens telkinius, dirvos. Naudokite odos ir akių apsaugines priemones.

3. Rekomendacijos tirtų tekstūrinių dažų gamybai

Paveiksle 3.1 pateikiama principinė dažų gamybos schema. Šiame darbe siūloma tokia dažų gamybos linija dėl nesudėtingos gamybos technologijos, sąlyginai nedidelių gamybos kaštų, paprastų įrenginių. Gamybos linijoje parinkti įrenginiai pasižymi ilgu tarnavimo laiku, nereikalauja didelės priežiūros, juos nesudėtinga eksploatuoti. Šią dažų maišymo liniją galima nesunkiai užprogramuoti, greitai ir nesudėtingai programos pagalba pakeisti sudėtinių medžiagų procentinę sudėtį.



3.1.pav. Principinė tekstūrinių baltų dažų gamybos schema.

Dažų gamyba susideda iš kelių gamybos etapų. Pirmiausia medžiagos atvežamos iš tiekėjų į gamyklą. Visos kietos medžiagos, išskyrus fosfogipsą, į gamyklą atvežamos jau reikiamo smulkumo, sumaltos iki tam tikro dydžio dalelių. Gautomis medžiagomis užpildomi bunkeriai, kuriuose medžiagos sandėliuojamos bei džiovinamos. Fosfogipsas pirmiausia iškraunamas į prieduobę Nr. 13. Tuomet reikalingas fosfogipso kiekis yra paimamas iš fosfogipso prieduobės ir pakraunamas į džiovyklą. Išdžiovintas fosfogipsas tiekiamas į periodinio veikimo rutulinį malūną Nr. 11, kur yra sumalamas iki reikiamo smulkumo. Jau sumaltas fosfogipsas tiekiamas į saugojimo bunkerį Nr. 8. Skystosios ir kietosios medžiagos turi atskirus bunkerių blokus. Tuose blokuose yra atskiros talpos kiekvienai medžiagai. Skystųjų medžiagų bunkeriai, pažymėti Nr. 7, kietųjų medžiagų bunkeriai, pažymėti Nr. 8. Pirminė dažų maišymosi fazė yra, kur iš bunkerių Nr. 7 dozuojančiais siurbliais Nr. 3 paimamas reikalingas kiekis H₂O, KOH 20 %, Oratan 4045 bei Faomaster 8034 ir tiekiamas į maišyklę Nr. 1. Iš bunkerio Nr. 8 ant sijotuvo Nr. 5 tiekiamos Bermacoll prime 1000, tuomet nuo sijotuvo Nr. 5 svoriniu dozatoriumi Nr. 4 pasveriamas reikalingas kiekis šios medžiagos, kuris yra paduodamas ant juostinio transporterio Nr. 6, kurio pagalba medžiaga transportuojama į maišyklę Nr. 1. Kol medžiagos vienu metu sveriamos ir tiekiamos į maišyklę, variklis per rotorių suka maišiklį Nr. 2 550 apsisukimų per minutę greičiu. Taip medžiagos maišomos 30 minučių, kad mišinys gerai homogenizuotusi, bei pilnai ištirptų Bermacoll prime 1000. Po pusvalandžio iš bunkerių Nr. 8 pradėdama sverti dihidratis fosfogipas ir CaO bei titano dioksidas, kuris yra sijojamas sijotuvu Nr. 5, nuo sijotuvo Nr. 5. Svoriniu dozatoriumi Nr. 4 pasverti reikalingi kiekiai medžiagų juostiniu transporteriu Nr. 6 tiekiami į maišyklę Nr. 1. Maišiklio sukimosi greitis padidinamas iki 600 apsisukimų per minutę. Tuomet visas mišinys maišomas dar 30 minučių kol gautas mišinys gerai susimaišo bei šiek tiek atvėsta nuo negesintų kalkių gesinimosi. Tuomet maišiklio sukimosi dažnis padidinamas iki 800 apsisukimų per minutę. Tuo metu iš bunkerių Nr. 8 svoriniais dozatoriais Nr. 4 pro sijotuvą Nr. 5 pradėdami sverti omyocarbą ir dolomitą, kurie juostiniu transporteriu tiekiami į maišyklę Nr. 1. Visas mišinys maišomas 3 valandas, kad medžiagos gerai išsimaišytų. Po 3 valandų iš bunkerio Nr. 7 dozuojančiu siurbliu Nr. 3 yra paimamas reikalingas kiekis akrilinės dispersijos, kuri yra tiekiamas į maišyklę. Tuomet visas dažų mišinys yra maišomas dar vieną valandą, maišiklio apsisukimų dažnis yra nekeičiamas. Paskutiniame etape į dažų mišinį iš bunkerio Nr. 7 dozuojančiu siurbliu Nr. 3 yra paimamas reikalingas kiekis tirštiklio Crysol TT935, kuris yra tiekiamas į maišyklę. Tuomet maišiklio apsisukimų skaičius per minutę mažinamas iki 700. Kuomet yra supilti visi dažų komponentai, mišinys maišomas dar 2 valandas, kad būtų gaunama vientisa dažų masė. Baigus maišyti dažus prasideda antroji dažų fazė. Maišiklis yra ištraukiamas iš maišyklės, tuomet atsidaro apačioje esanti sklendė ir dažai patenka į dažų išpilstymo ir pakavimo įrenginį Nr. 9. Šiame įrenginyje dažai yra išpilstomi į norimo dydžio taras, kurios gali būti 0,5, 1, 2, 5, 10, 20 litrų talpos kibirėliai. Tuomet dažais pripildyti kibirėliai yra uždaromi dangčiu, ant šių kibirėlių yra uždėdamas gaminamų dažų logotipas. Šie dažai Nr. 10 yra paruošti išvežimui į sandėlius, iš kurių bus tiekiami klientams.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Darbuotojų sauga ir sveikata – visos prevencinės priemonės, skirtos darbuotojų darbingumui, sveikatai ir gyvybei darbo vietoje išsaugoti, kurios naudojamos ar planuojamos visuose veiklos etapuose, kad darbuotojai būtų apsaugoti nuo profesinės rizikos arba, kad ji būtų kiek įmanoma sumažinta. Pagrindiniai darbuotojų saugos ir sveikatos būklės rodikliai yra nelaimingų atsitikimų darbe skaičius ir sergamumas profesinėmis ligomis. Darbuotojų saugą ir sveikatą reglamentuoja Darbo kodeksas, darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas, kiti įstatymai, Vyriausybės nutarimai, socialinės apsaugos ir darbo ministro arba šio ministro su kitu (kitais) ministru (ministrais) įsakymai, sveikatos apsaugos ministro įsakymai, vyriausiojo valstybinio darbo inspektorius įsakymai.

Saugos duomenų lapas (SDL) – nustatyto turinio informacija apie cheminę medžiagą ar preparatą, kuria remiantis galima imtis reikalingų priemonių, susijusių su žmonių sveikatos apsauga, sauga darbo vietoje ir aplinkos apsauga.

Titano dioksidas

Titano dioksido milteliai gali dirginti kvėpavimo takus. Pagrindinis pavojus, kurį kelia E171, kelia grėsmę ne tie, kurie jį naudoja, bet žmonėms, dirbantiems su juo gamyboje, titano oksido milteliai turi kancerogeninį poveikį. Naudojant viduje jis yra praktiškai saugus. Kadangi titano dioksidas yra visiškai netirpus vandenyje ir skrandžio sultyse, jis visiškai išsiskiria iš organizmo, nesumažėja virškinimo trakte. Priedas laikomas saugiu. Ši nuomonė egzistuoja, nes mokslininkai neįrodė priešingai. Yra įrodymų, kad titano baltas trumpą laiką keičia chromosomų formą ir keičia DNR, kuri yra palanki mutacijoms. Titano dioksidas neigiamai veikia inkstų ir kepenų aktyvumą, skatina piktybinių navikų atsiradimą.

Toksiškumas

Dėl savo savybių nanomedžiagos gali sukelti galimai toksišką poveikį. Įrodyta, kad tam tikros, nors ir ne visos, dirbtinės nanomedžiagos kelia didesnę pavojų sveikatai nei tos pačios formos makromedžiaga. Pavyzdžiui, įrodyta, kad itin smulkus titano dioksidas (kuriame gali būti nanodalelių) daro didesnę poveikį nei stambesnės smulkiosios titano dioksido dalelės.

Apsaugos priemonės

Dirbant su titano dioksido milteliais rekomenduojama naudoti respiratorius, bei dirbti gerai vėdinamoje patalpoje. Vengti pateikimo į akis, norint to išvengti – naudoti apsauginius akinius.

4.1 lentelė. TiO₂ klasifikacija ir ženklavimas.

Klasifikavimas	(EB) Nr. 1223/2009
Pavojaus ženklas	–

Negesintos kalkės

Negesintos kalkės (CaO) patekę ant žmogaus odos ją nudegina, o jų dulkės dirgina kvėpavimo takų gleivinę. Todėl, dirbant su šia medžiaga yra būtina laikytis visų saugumo priemonių ir reikalavimų.

Toksiškumas

Galimas gleivinės dirginimas. Suprakaitavus degina odą. Ilgai sąveikaujant su chemine medžiaga, gali sukelti dermatitą. Patekus į akis, yra rizika pažeisti rageną, gali sukelti drumzlėtumą. Pavojus apakti. Prarijus, galimas gastroenterologinio trakto dirginimas. Vandeniai tirpalai (suspensijos)

pasižymi silpnomis šarminėmis savybėmis. Gali dirginti akis ir odą. Įkvėpus dulkių, galimas kvėpavimo takų dirginimas, kosulys. Akys ypač gali būti pažeistos. Galimi mechaniniai akių pažeidimai. Patekus ant odos, pernelyg didelis kiekis gali dirginti odą. Pavojinga dėl sorbcijos į organizmą per odą. Ilgalaikis ar pakartotinas poveikis gali sukelti dermatitą. Prarijus didesnį kiekį, dirgina stemplę, gali skaudėti pilvą, vėmimas, viduriavimas.

Stabilumas ir cheminis aktyvumas

Medžiaga stabili, kai laikomasi naudojimo, transportavimo ir saugojimo reikalavimų. Absorbuoja anglies dioksidą iš oro. Hidroskopiška, absorbuoja drėgmę iš oro. Reaguoja su vandeniu, išskirdama karštį ir sudarydama šarminį Ca(OH)_2 skiedinį. Aktyviai reaguoja su vandeniu. Drėgnoje aplinkoje reaguoja su aliuminiu, išskirdamas vandenilį.

Apsaugos priemonės avarijos atveju

Stengtis nesukelti ir neįkvėpti dulkių. Užtikrinti gryno oro tiekimą, dirbant uždaroje patalpose. Neleisti, kad patektų į kanalizacijos sistemą. Surinkti sausą. Išvalyti užterštą zoną. Išbyrėjus produktui, nutraukti bet kokius darbus. Vengti patekimo ant rūbų, odos ir į akis. Neįkvėpti dulkių. Naudoti asmenines apsaugos priemones. Vengti išbyrėjusios medžiagos kontakto su vandeniu, rūgštimi. Vengti produkto patekimo į dirvą, vandens telkinius, kanalizaciją. Produktui išbyrėjus, jį sušluoti ir susemti, vengiant dulkėjimo, į sandarius maišus ar bet kokias talpas. Patalpų grindis, kur buvo išbyrėjęs produktas, išluostyti drėgnu skuduru ar nuplauti vandeniu.

Medžiaga klasifikuota ir paženklinta 1 lentelėje:

4.2 lentelė. CaO klasifikacija ir ženklėjimas.

Klasifikavimas	Xi; R34 R41 R37/38
Pavojaus ženklas	Simb.: Xi R: 34–41–37/38 S: 22–24–26–27

Kalio šarmas

Kalio šarmas arba kalio hidroksidas yra stipri bazė. Pagal ES kvalifikaciją medžiaga sukelia koroziją (C). Kalio šarmas yra nedegus.

Apsaugos priemonės

Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių apsaugos priemones arba veido apsaugos priemones.

Apsaugos priemonės avarijos atveju

Patekus ant odos arba plaukų: nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu arba vandens čiurkšle. Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes; išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti; toliau plauti akis; nedelsiant kreiptis į gydytoją.

Medžiaga klasifikuota ir paženklinta 4.3 lentelėje:

4.3 lentelė. KOH klasifikacija ir ženklėjimas.

Klasifikavimas	(EB) Nr. 1272/2008 (CLP)
Pavojaus ženklas	8

ACRYSOL TT-935, OROTAN N-4045 ir Faomaster8034 yra skysto pavidalo. Gamintojas rekomenduoja laikytis standartinių saugumo reikalavimų: užsidėti pirštines, vengti patekimo į akis. Visos kitos medžiagos, tokios kaip **fosfogipsas, dolomitas, omyocarb, vanduo** nėra kenksmingi, tačiau vis tiek gali dirginti kvėpavimo takus, todėl dirbant su šių medžiagų milteliais rekomenduojama naudoti respiratorius, akių apsaugos priemones.

Išvados

1. Pagal gautus bandymų rezultatus galima daryti išvadą, kad fosfogipsas netinkamas kaip pigmentas baltų tekstūrinių dažų gamyboje, naudojant jį vietoje TiO_2 . Tačiau fosfogipsą naudojant kaip užpildą galima sumažinti TiO_2 kiekį dažų gamyboje.
2. Šiems dažams būtinas papildomas konservantas CaO , kuris pagerina dažų savybės bei sumažina reikalingo TiO_2 kiekį, norint pasiekti tokias pačias savybes turinčius dažus.
3. Naudojant fosfogipso ir CaO mišinį dažų gamyboje, dažų savikainą galima sumažinti iki 40 %.

Literatūros sąrašas

1. KUBBA, Sam. Leed Practices. *Certification and accreditation handbook. Chapter 6-green materials and products* [interaktyvus]. 2009, p. 151-209. ISBN 9780080958590. [žiūrėta 2019–03–28]. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-691-0.00006-0>
2. KAVALIŪNAS, Rimtautas, Juozas Vidas GRAŽULIAVIČIUS, Rūta LAZAUSKAITĖ. *Lakų ir dažų chemija bei technologija. Mokomoji knyga*. Vilniaus pedagoginis universitetas, Vilnius 2008. ISBN-978-9955-20-306-3
3. ESTLANDER, Tulla., Riitta. JOLANKI. *Kanerva's Occupational Dermatology Paints, Lacquers, and Varnishes*. Springer, Berlin, Heidelberg (2012) ISBN : 978-3-642-02034-6
4. CHEV, Ai-lean, Howard I. MAIBACH. *Irritant dermatitis*. [interaktyvus]. University of California, School of Medicin, San Francisco 2006. [žiūrėta 2012–03–20] <https://pdfslide.net> ISBN-13 978-3-540-00903-0 MONFARED,
5. TRACTON, A. Arthur. *Coating technology handbook. Third edition*. Taylor & Francis group, New York 2005. ISBN-13: 978-1-4200-2732-7
6. H. A., M. JAMSHIDI. *Synthesis of polyaniline/titanium dioxide nanocomposite (PAni/TiO₂) and its application as photocatalyst in acrylic pseudo paint for benzene removal under UV/VIS lights*. [interaktyvus]. Constructional Polymers and Composites (CPC) Research Lab, School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Teheranas, Iranas 2018. [žiūrėta 2012–03–20]. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105257>
7. FAULKNER, B. Edwin, Russell J. SCHWARTZ. *High performance pigment*. Cincinnati USA Wiley VCH 2009. ISBN 978-3-527-31405-8
8. STOYE, D. W. FREITAG. *Paints, coatings and solvents*. Weinheim new york Wiley-WCH 1998. p. 44. ISBN 3-527-28863-5
9. Bodo MULLAR, Bodo, Poth ULRICH. *Coatings Formulation: An International Textbook, 2nd Revised Edition*. Vincentz Network Hanover, Germany, 2011. ISBN 978-3-86630-891-6
10. FRANCESCA DE MASI, Rosa, Silvia RUGGIERO, G. P. VANOLI. *Acrylic white paint of industrial sector for cool roofing application: Experimental investigation of summer behavior and aging problem under Mediterranean climate*. [interaktyvus]. University of Sannio, DING – Department of Engineering, Benevento, Italy 2018. [žiūrėta 2012–03–20]. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.05.021>
11. TAYIBI Hanan, M. CHOURA, F. A. LOPEZ, F. J. ALGUACILA, A. L. DELGADO. *Environmental impact and management of phosphogypsum*. [interaktyvus]. National Engineering School. Sfax University. Sfax, Tunisia 2009 [žiūrėta 2019–03–22]. ISSN 0301-4797 (Online)
12. CAMPOS, M. P., L. J. P. COSTA, M. B. NISTI, B.P. MAZZILLI. *Phosphogypsum recycling in the building materials industry: assessment of the radon exhalation rate*. [interaktyvus]. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo, Brazil 2017. [žiūrėta 2012–03–24]. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.04.002>
13. ALTUN, AKIN, Yesim SERT. *Utilization of weathered phosphogypsum as set retarder in Portland cement*. [interaktyvus]. Department of Ceramic Engineering, Kocatepe University, Afyon, Turkey 2003. [žiūrėta 2012–03–28]. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.10.017>

14. MAY, A., J. W. SWEENEY. *Assessment of environmental impacts associated with phosphogypsum in Florida*. U.S. Bureau of mines. 1982m. Report No 8639 psl. 1-19
15. RASHAD, M. Alaa. *Phosphogypsum as a construction material*. [interaktyvus]. Building Materials Research and Quality Control Institute, Housing & Building National Research Center, HBRC, Cairo, Egypt 2017. p.732-743. [žiūrėta 2012-03-18]. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.049>
16. AYRES, R. U., J. HOLMBERG, B. ANDERSSON. *Materials and the Global Environment: Waste Mining in the 21st Century*. [interaktyvus]. *MRS Bulletin*, 2001, 26(06), p. 477-480 [žiūrėta 2020-03-17]. <https://doi.org/10.1557/mrs2001.119>.
17. CRAIG, C. *Potential Uses of Phosphogypsum and Associated Risks: Background Information Document* [interaktyvus]. U.S. EPA, 1992, [žiūrėta 2020-03-21]. Prieiga per <https://nepis.epa.gov>
18. AB „Lifosa“ *Fosforo rūgšties cecho technologinis reglamentas*. TR-05-02:2016 leidimas 7.
19. CANUT, M. M. C., V. M. F. JACOMINO, K. BRÅTVEIT, A. M. GOMES, M. I. YOSHIDA. *Microstructural analyses of phosphogypsum generated by Brazilian fertilizer industries. Materials Characterization*, [interaktyvus]. 2008, 59(4), 365-373 [žiūrėta 2020-03-25]. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2007.02.001>.
20. KYBARTIENĖ, Nora. *Pushidračio Fosfogipso, kaip gipsinių rišamųjų medžiagų žaliavos, kokybei įtakos turintys veiksniai. Daktaro disertacija*, Kaunas, 2008, p.10-33.
21. VIŠKELIS, P. *Vaisių ir daržovių bei jų produktų kokybės bei saugos tyrimų apžvalga, Sodininkystė ir daržininkystė*, moklo darbas 2013, p. 140- 43. ISSN 1392-3196.
22. *Floridos industrijos ir fosfatų tyrimo centras „Potential Phosphogypsum Uses“* [interaktyvus]. <http://www.fipr.state.fl.us/about-us/phosphate-primer/potential-phosphogypsum-use> [žiūrėta 2020-03-17].
23. ISLAM, G. M. S., F. H. CHOWDHURY, M. T. RAIHAN, S. K. S. AMIT, M. R. ISLAM. *Effect of Phosphogypsum on the Properties of Portland Cement. Procedia Engineering* [interaktyvus]. 2017, 171, p. 744-751 [žiūrėta 2020-03-17]. <https://doi.org/10.1016/J.PROENG.2017.01.440>.
24. AKIN ALTUN, İ., Y. SERT. *Utilization of weathered phosphogypsum as set retarder in Portland cement. Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. 2004, 34(4), p. 677 - 680 [žiūrėta 2020-03-21]. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2003.10.017>.
25. NANNI A., W. F. CHANG. *Phosphogypsum-based roller compacted concrete. Concrete International* [interaktyvus]. 1989, 11(11), p. 48-53 [žiūrėta 2020-03-25].
26. TAHER, M. A. *Influence of thermally treated phosphogypsum on the properties of Portland slag cement. Resources, Conservation and Recycling* [interaktyvus]. 2007, 52(1), p. 28-38 [žiūrėta 2020-03-17].
27. EL NOUHY H., et al. *Behavior of Cement Pastes and Mortar Containing Phosphogypsum. Key Engineering Materials*, Vol. 668 [interaktyvus]. 2016, p. 181-188 [žiūrėta 2020-03-21]. ISSN web 1662 - 9795.

28. SILVA, Mayra Martins, T. A. B. C. SANJAD, M. LIMA DE COSTA, S. P. S. E. COSTA. *Lime-based restoration paints: characterization and evaluation of formulations using a native species from the Amazon flora and PVA-based glue as additives.*[interaktyvus] Universidade Federal do Pará - Belém - PA – Brasil 2017. [žiūrėta 2020–04–10] ISSN 1678-86219 (online).
29. *Keim mineral paints. Mineral v Lime Paints.*[interaktyvus] Australia 2015 [žiūrėta 2020–04–10]. Prieiga per <https://www.keim.com.au/mineral-v-lime-paint.html>
30. STANLEY TAFT, W., J. W. MAYER. *The science of painting.* .[interaktyvus] New York 2000. p, 2-4 [žiūrėta 2020–04–15]. ISBN 0-387-98722-3